

5

UEBER EINE
P-CYMOLDISULFONSÄURE
UND
DIE EINWIRKUNG VON BROM UNTER VERSCHIEDENEN
BEDINGUNGEN AUF DIE p-CYMOL(2)SULFONSÄURE.

INAUGURAL - DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER
PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.
VON
GEORG WEBER
AUS
HARBURG IN HANNOVER.

5

FREIBURG i. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER
1888.

UEBER EINE
P-CYMOLDISULFONSÄURE
UND
DIE EINWIRKUNG VON BROM UNTER VERSCHIEDENEN
BEDINGUNGEN AUF DIE p-CYMOL(2)SULFONSÄURE.

INAUGURAL - DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER
PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.
VON
GEORG WEBER
AUS
HARBURG IN HANNOVER.

FREIBURG i. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER
1888.

DEER 200

CYMOLOGICAL FORMS

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

CHICAGO, ILL. 60607

UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

CHICAGO, ILL. 60607

UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

CHICAGO, ILL. 60607

UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

1968

UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

1968

UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

CHICAGO, ILL. 60607

UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

CHICAGO, ILL. 60607

1968

SEINEN

LIEBEN ELTERN

AUS

DANKBARKEIT UND VEREHRUNG

GEWIDMET

VOM

VERFASSEN.

1891

LIBRARY

UNIVERSITY OF MICHIGAN

1891

1891

Bei der Sulfonirung des p-Cymols mittelst concentrirter englischer Schwefelsäure entstehen nebeneinander die beiden möglichen Sulfonsäuren: Die p-Cymol(2)sulfonsäure¹ und die p-Cymol(3)sulfonsäure.

Die erstere, welche in vorwiegender Menge entsteht, wurde zuerst von Jacobsen² erhalten, sie ist characterisirt durch ein schwer lösliches, in hexagonalen Blättchen krystallisirendes Baryumsalz; die p-Cymol(3)sulfonsäure, entdeckt von Claus und Cratz³, ist dagegen characterisirt durch ein gallertartig erstarrendes Baryumsalz.

Der Stellungsnachweis der p-Cymol(2)sulfonsäure wurde von Jacobsen², von Kekulé⁴ und von Fittica⁵ durch Ueberführen der Sulfonsäure mittelst der Kalischmelze in Carvacrol geführt.

¹ Die Stellung der Methylgruppe stets als (1) bezeichnet.

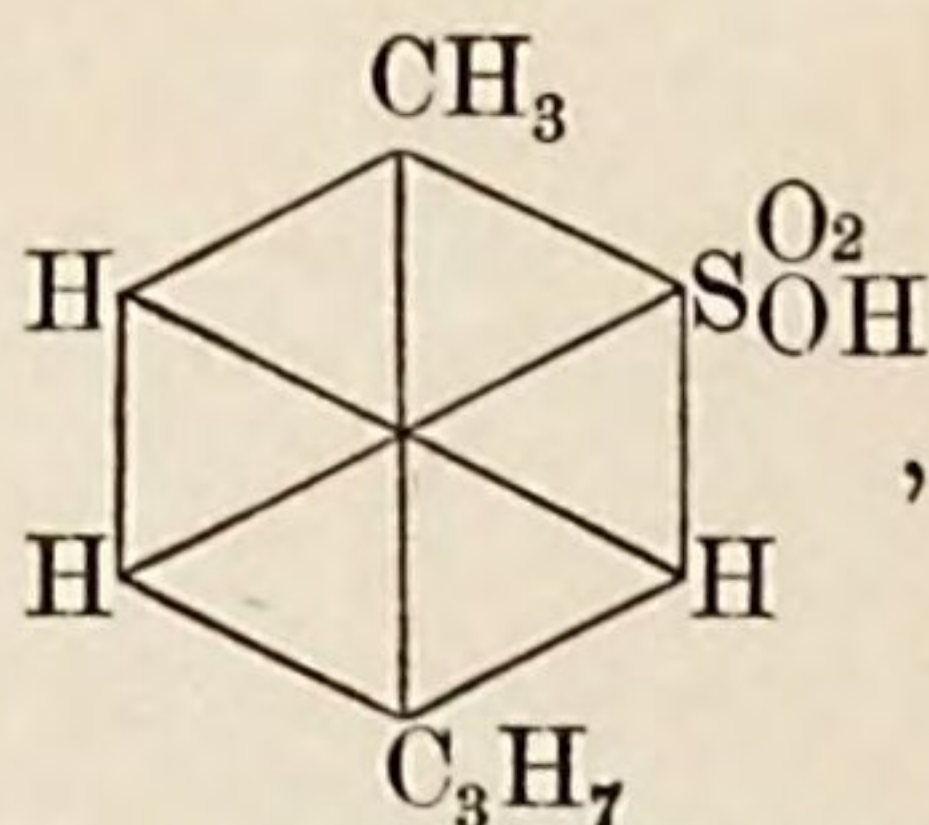
² Berl. Ber. 11, 1059.

³ Berl. Ber. 13, 901. Freib. Inaug.-Dissert. 1880.

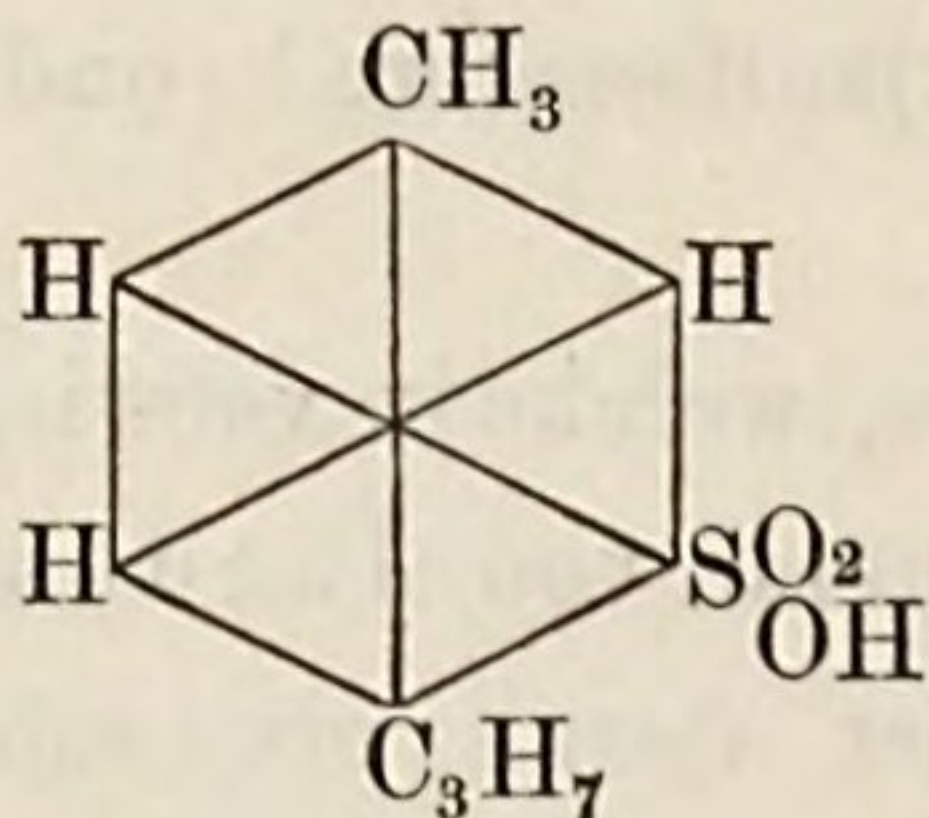
⁴ Berl. Ber. 6, 936.

⁵ Berl. Ber. 7, 1360.

Sie hat die Constitution:

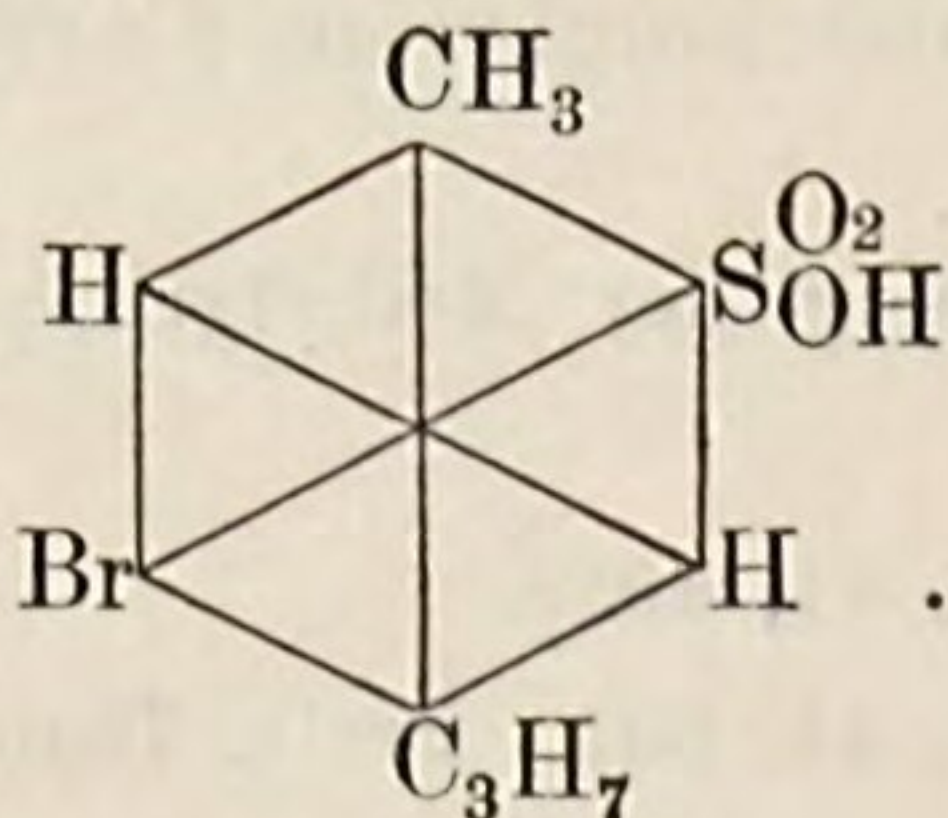


während nun natürlich der anderen Sulfonsäure die Constitution:



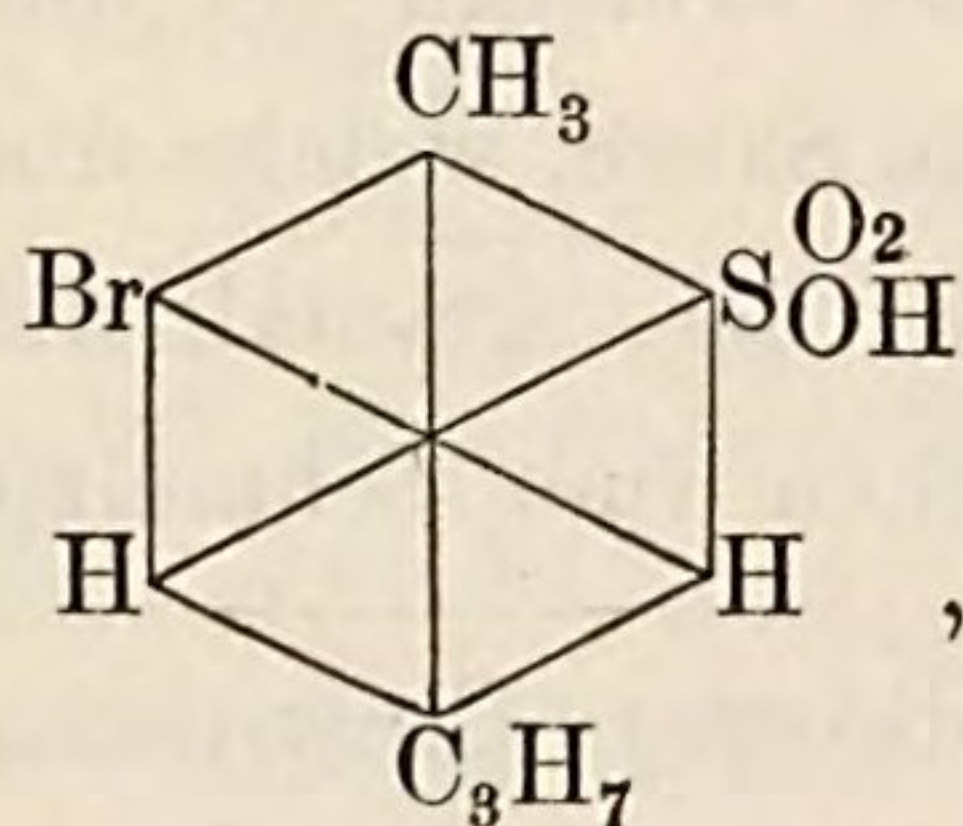
zukommen muss.

Bei der Einwirkung von Brom auf die p-Cymol(2)sulfonsäure bei 40—50° C. ist von Kelbe und Koschnitzky¹ eine Monobrom-p-Cymol(2)sulfonsäure erhalten, welcher die genannten Herren die folgende Constitution zuschrieben:



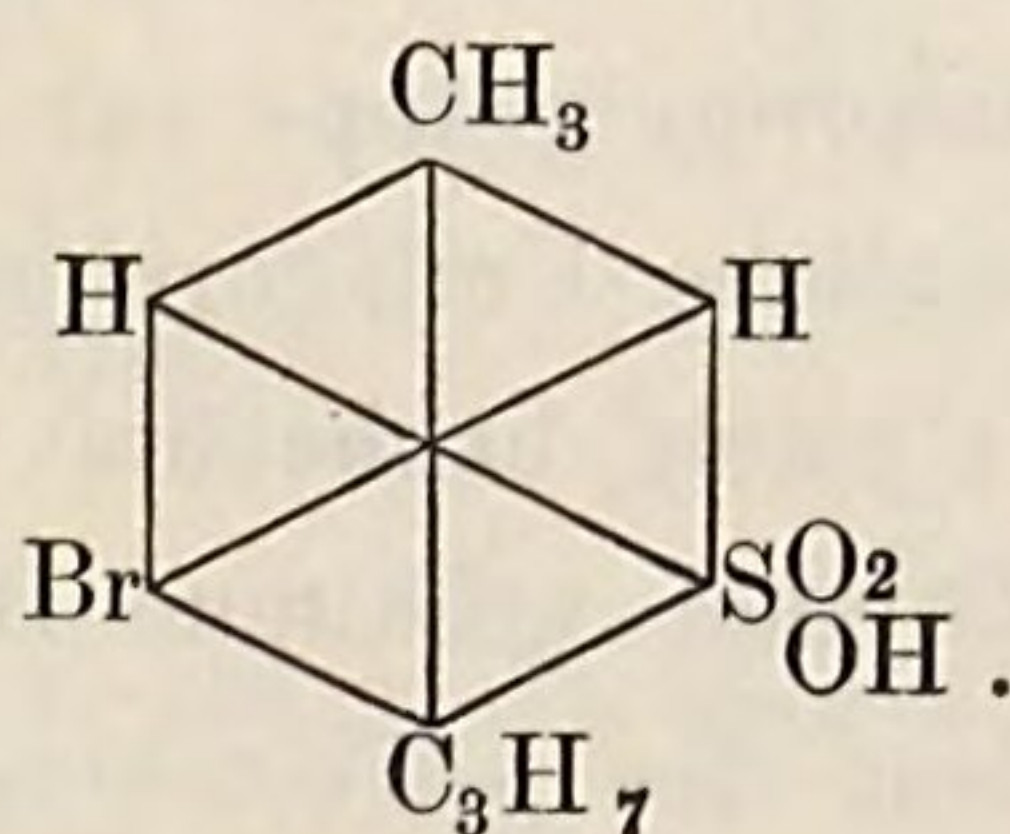
¹ Berl. Ber. 19, 1730.

Indessen ist durch die Untersuchungen von Claus und Christ¹ wohl zur Genüge bewiesen, dass ihr nicht diese, sondern folgende Constitution zukommt:



wie, den bekannten Substitutionsregeln entsprechend, auch von vorneherein zu erwarten war. Denn die Sulfongruppe sucht das Bromatom zu sich in die m-Stellung zu bringen, während gleichzeitig die Methylgruppe, als kleinerer, und in Folge dessen über die Propylgruppe dominirender Rest, das Bromatom in die o-Stellung zu sich, also in dieselbe Stelle, weist.

Durch Bromiren der p-Cymol(3)sulfonsäure dagegen ist von Claus und Christ² eine gebromte Sulfonsäure erhalten worden, der folgende Constitution zukommen muss:



¹ Berl. Ber. 19, 2162.

² Berl. Ber. 19, 2162.

Da nämlich Christ, wie weiter unten gezeigt, die beiden andern monogebromten Sulfonsäuren mit Stellung der Sulfongruppe in (3) erhalten hat, so bleibt für diese Säure nur die vorstehend gegebene Constitution übrig.

Die besagte Säure, welche übrigens noch nicht näher untersucht ist, krystallisirt in glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 180° C.

Bei der directen Einwirkung von Brom auf gut gekühltes p-Cymol bei Gegenwart von Jod entsteht das, von Landolph¹ zuerst erhaltene, (2)Brom-p-cymol.

Der Stellungsnachweis für dieses Bromcymol wurde von Gerichten durch Ueberführen in eine Bromtoluylsäure geführt.

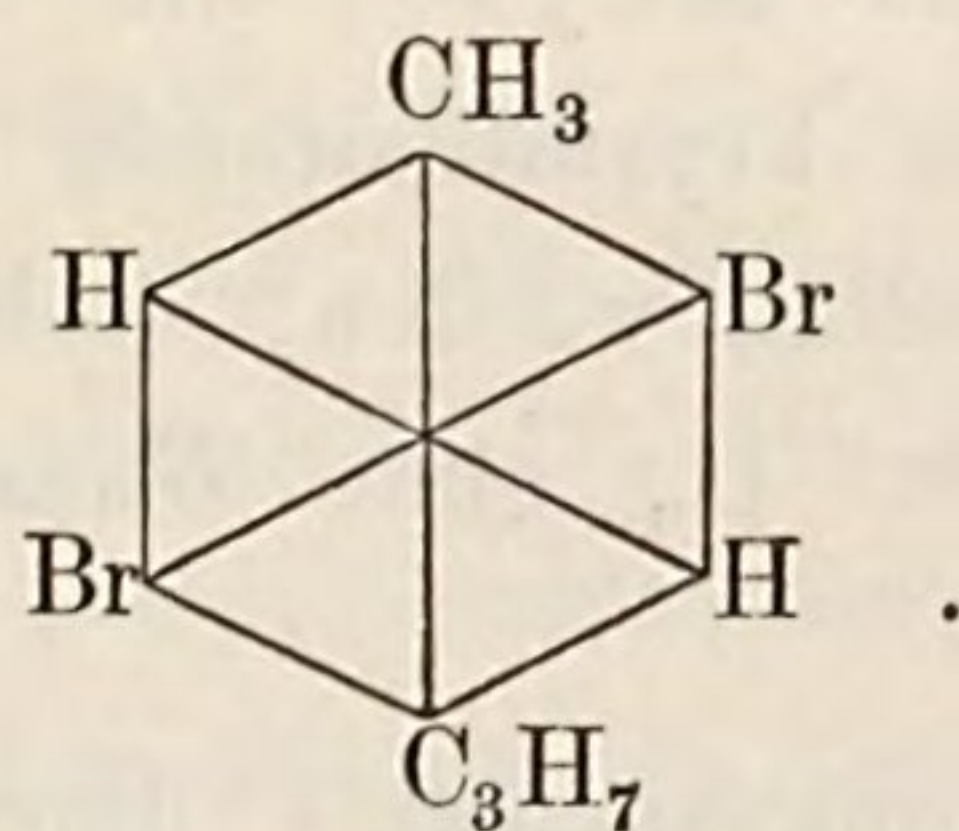
Das zweite Monobrom-p-cymol, welches das Bromatom in Stellung (3) hat, soll, wie bis jetzt angenommen wird, aus dem Thymol mittelst Phosphorpentabromids erhalten werden.

Neuere Untersuchungen jedoch, welche im hiesigen Laboratorium von Claus und Martini ausgeführt sind, lassen es als höchst wahrscheinlich erscheinen, dass bei dieser Reaction eine Umlagerung der Normalpropylgruppe zur Isopropylgruppe eintritt, wie ähnliche Umlagerungen ja häufig bei Derivaten des Cymols beobachtet sind, und dass das aus dem Thymol erhaltene Bromproduct also gar kein Derivat des p-Normalcymol's mehr ist, sondern sich auf das **p-Isocymol** zurückführt.

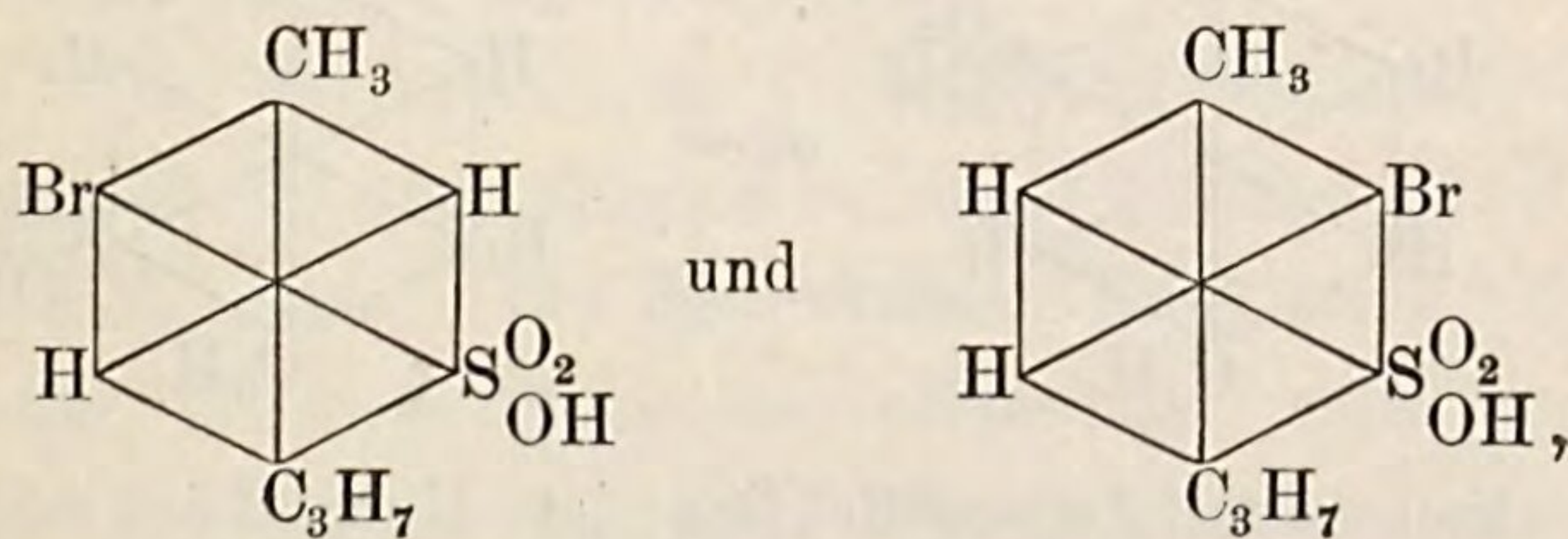
¹ Berl. Ber. 5, 297; 10, 2229.

Das (3)Bromcymol ist durch Bromiren der p-Cymol(3)sulfonsäure zu erwarten, da erfahrungsmässig bei der Bromirung dieser Sulfonsäuren ein Teil in der Weise bromirt wird, dass das Brom die Sulfongruppe verdrängt.

Das einzige bis jetzt bekannte **Bibromcymol** ist das von Claus und Wimmel¹ dargestellte Bibromcymol vom Siedepunkt 272—274° C., welchem erwiesenermassen folgende Constitution zukommt:



Durch Sulfoniren des (2)Brom-p-cymols mit rauchender Schwefelsäure erhielten Claus und Christ² zwei Sulfonsäuren:



¹ Berl. Ber. 13, 903. vergl. auch Journ. pr. Chem. N. F. 37, 14.

² Berl. Ber. 19, 1732.

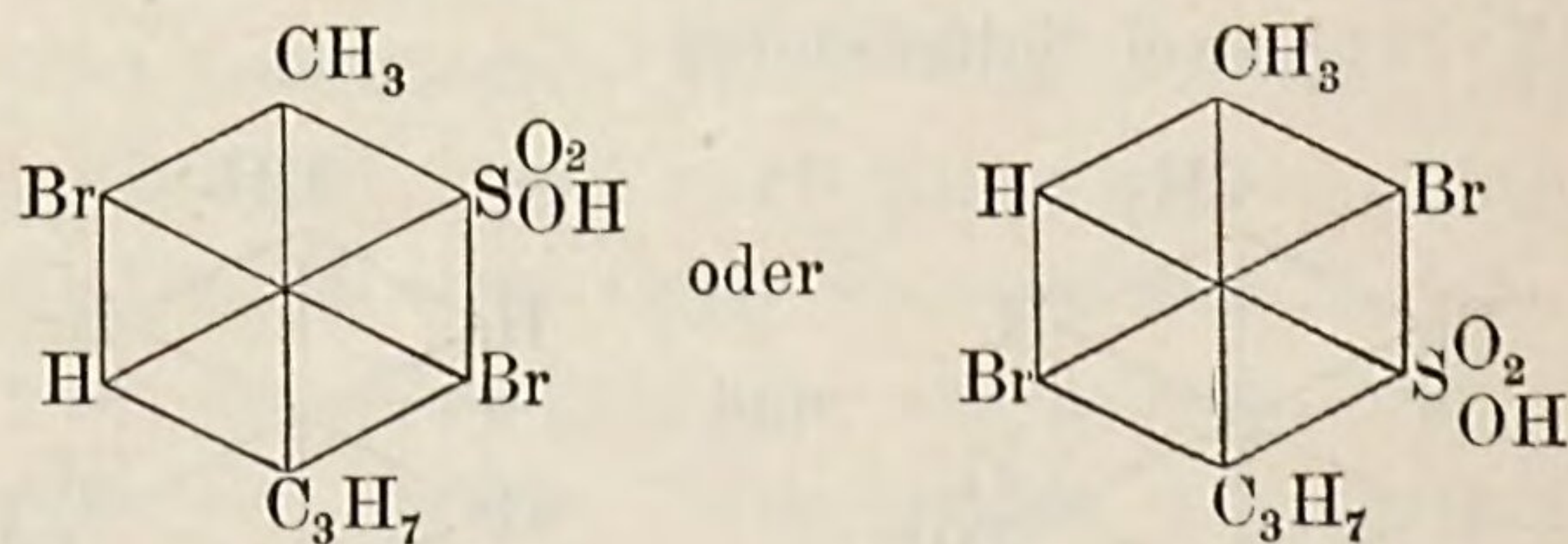
deren Stellung Christ einerseits durch Reduction beider Säuren zur p-Cymol(3)sulfonsäure und andererseits durch Ueberführung der einen, hauptsächlich entstehenden, Säure in das (2.5)Bibrom-p-Cymol nachgewiesen hat.

Die (6)Bromcymol(3)sulfonsäure, ist übrigens auch von Kelbe und Koschnitzky¹ dargestellt: nämlich durch Sulfoniren des beim Bromiren der p-Cymol(2)sulfonsäure entstandenen Bromcymols.

Durch Sulfoniren des (2.5)Bibromcymols ist von Claus und Meyer² eine in asymmetrisch spitzen Prismen krystallisirende Bibrom-p-cymol-sulfonsäure erhalten worden, welche im Krystallwasser bei 126° C., ohne Wasser bei 142° C. schmilzt.

Ein Stellungsnachweis dieser Säure ist bis jetzt trotz verschiedener Versuche noch nicht gelungen.

Es muss ihr entweder die Constitution:



zukommen. Augenblicklich ist Herr Hömberg im hiesigen Laboratorium mit weiteren Versuchen zu ihrem Stellungsnachweis beschäftigt.

¹ Berl. Ber. 19, 1732.

² Freiburger Dissert. 1881.

Durch Bromiren dieser Bibromcymolsulfonsäure hat Langguth¹ folgende Producte erhalten:

ein Tribromcymophenol,
ein Tribromcymol,
eine Bibromoxycymolsulfonsäure und
eine Bibromcymoldisulfonsäure.

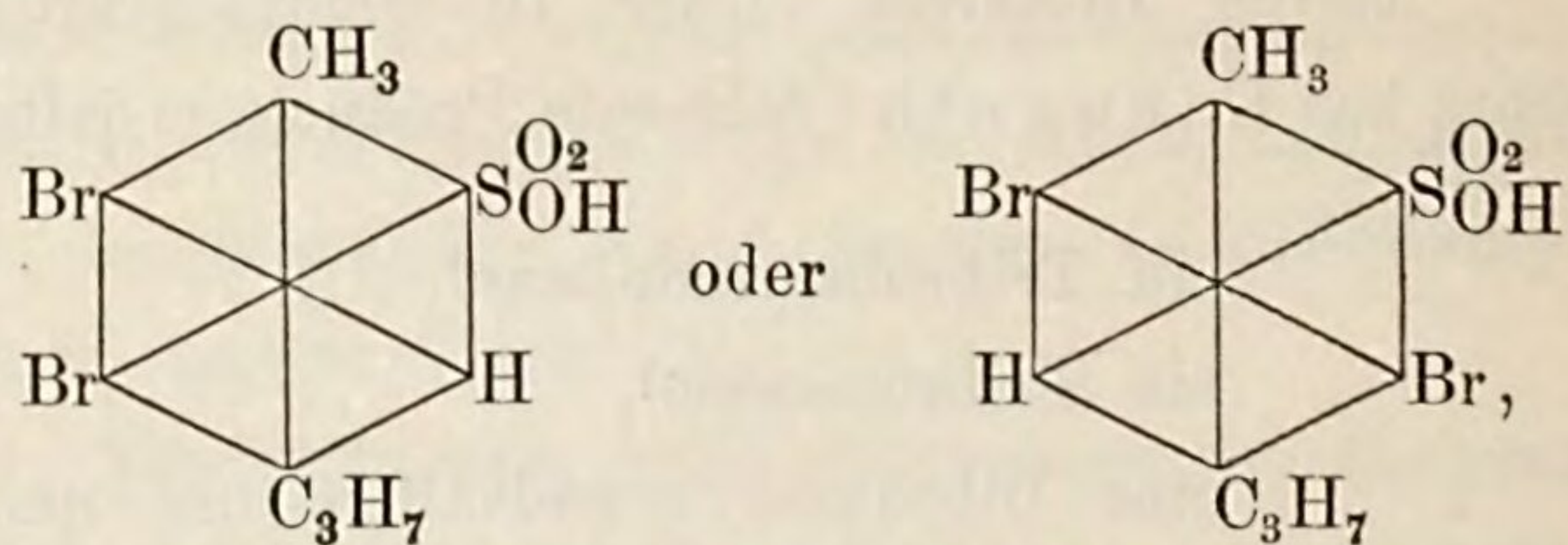
Weitere in diese Classe fallende Derivate des p-Cymols waren zur Zeit des Beginns dieser Arbeit nicht bekannt.

Ich bekam nun von Herrn Professor Dr. Claus die Aufgabe gestellt, die Einwirkung von Brom auf beide p-Cymolsulfonsäuren näher zu untersuchen, besonders behufs der Darstellung und des gleichzeitigen Stellungsnachweises eines zweiten, noch unbekannten Bibromcymols.

Der Gedankengang, welcher den von mir hierzu in Angriff genommenen Untersuchungen zu Grunde lag, ist kurz folgender:

Bei der Bromirung der p-Cymol(2)sulfonsäure entsteht, wie oben angegeben, die (6)Brom-p-cymol-(2)sulfonsäure: Bei der weiteren Einführung von Brom in diese Monobromsulfonsäure wäre nun eine der beiden folgenden Bibromsulfonsäuren zu erwarten:

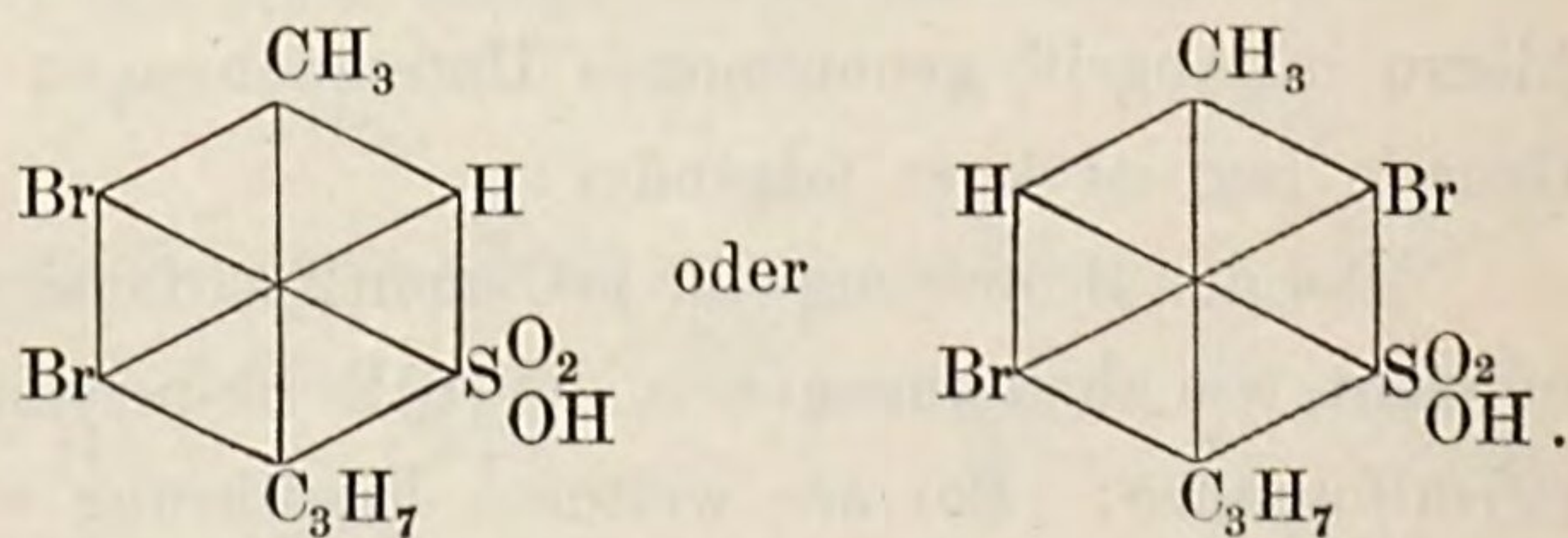
¹ Freiburger Dissert. 1886.



von welchen die letztere wahrscheinlich mit der von Claus und Meyer dargestellten Säure identisch sein wird.

Durch Entsulfoniren mittelst überhitzten Wasserdampfes sind aus den beiden Bibromsulfonsäuren die entsprechenden Bibromcymole zu erwarten.

Andererseits ist von Christ aus der p-Cymol (3)sulfonsäure die (5)Brom-p-cymol(3)sulfonsäure erhalten, aus der bei weiterem Bromiren die beiden folgenden Bibromsulfonsäuren zu erwarten sind:



Aus der ersteren ist durch Entsulfoniren mit Wasserdampf dasselbe (5.6)Bibromcymol zu erwarten, welches auch bei weiterer Bromirung der

p-Cymol(2)sulfonsäure voraussichtlich resultiren wird. Die zweite Bibromcymolsulfonsäure würde wiederum Aufschluss über die Claus-Meyer'sche Bibromcymolsulfonsäure geben.

Von diesem ursprünglichen Arbeitsplan bin ich allerdings teilweise abgekommen, da mir schon bei der Darstellung des Rohmaterials eine bisher noch unbekannte Disulfonsäure des p-Cymols entgegentrat, und ich bei der Bromirung der p-Cymol-(2)sulfonsäure unter verschiedenen Bedingungen zu mehreren interessanten Ergebnissen kam, welche mein Interesse zunächst in Anspruch nahmen.

Zur Darstellung der beiden Sulfonsäuren des p-Cymol's.

Als Ausgangsmaterial zu meinen Untersuchungen verwandte ich zum Teil nach dem von Hartmann empfohlenen Verfahren selbst dargestelltes p-Cymol vom Siedepunkt 175° C., zum Teil auch aus der chem. Fabrik von Dr. Richter hier bezogenes, welches denselben Siedepunkt zeigte.

Da es mir hauptsächlich darauf ankam, neben der p-Cymol(2)sulfonsäure eine grössere Menge der p-Cymol(3)sulfonsäure zu erhalten, und Cratz bei der Sulfonirung nach seiner Methode (Erhitzen von 10 gr. p-Cymol und 50 gr. concentrirter englischer Schwefelsäure im Kölbchen mit Kühlrohr auf dem Wasserbade 6—8 Stunden lang) nur verhältnissmässig wenig von diesem Product erhielt, so machte ich zunächst verschiedene Proben mit veränderten Versuchsbedingungen.

Ich erhitzte z. B. im Oelbade auf 150°C . in einem Kölbchen mit eingeschliffenen Kühlrohr eine Mischung von 10 gr. p-Cymol und 50 gr. concentrirter englischer Schwefelsäure unter fortwährendem Umschütteln. Nach $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden war die Sulfonirung beendet, d. h. bei einer herausgenommenen und in Wasser gegossenen Probe schwamm kein p-Cymol mehr auf dem Wasser.

Die schwarz gefärbte, dickflüssige, stark nach schwefliger Säure riechende Masse wurde in eine Schale mit viel Wasser gegossen. Die Lösung war dunkelbraun, fast schwarz gefärbt. Nach dem Neutralisiren mit chemisch reinem kohlensauren Baryum zeigte sich indess, dass bei dieser hohen Temperatur hauptsächlich eine später noch näher zu beschreibende Cymoldisulfonsäure entsteht, dagegen noch weniger Cymol(3)sulfonsäure als nach der alten Methode gebildet wird.

Bei einer zweiten Probe erwärmte ich eine Portion von 10 gr. p-Cymol mit 50 gr. Schwefelsäure im Oelbade nur auf $60\text{--}70^{\circ}\text{C}$. unter öfterem Umschütteln.

Erst nach ungefähr 20stündigem Erwärmen war die Sulfonirung beendet.

Die bedeutend dünnflüssigere, heller aussehende und nur wenig nach schwefliger Säure riechende Masse wurde in eine Schale mit viel Wasser gegossen und ergab nach der Neutralisation mit Baryumcarbonat eine bedeutend grössere Ausbeute

sowohl an p-cymol(2)sulfonsaurem, wie auch an (3)sulfonsaurem Baryum, als sie die Cratz'sche Methode liefert.

Ich erhielt von 10 gr. p-Cymol durchschnittlich 13 gr. p-cymol(2)sulfonsaures Baryum neben $2\frac{1}{2}$ —3 gr. p-cymol(3)sulfonsaures Baryum.

Ein weiterer Vorteil des Innehaltens dieser Bedingungen besteht ausserdem auch schon darin, dass die Flüssigkeit nach dem Neutralisiren mit Baryumcarbonat fast vollständig farblos ist, während sie, wenn bei höherer Temperatur sulfonirt wurde, immerhin beträchtlich dunkelgefärbt erscheint und auch das Salz in Folge dessen bedeutend weniger rein krystallisirt liefert.

p-Cymoldisulfonsäure.

Als Product der Sulfonirung des p-Cymol bei einer Temperatur von 150° C. ergab sich, wie oben angegeben, eine beträchtliche Ausbeute an p-Cymoldisulfonsäure. Auch schon bei der von Cratz angegebenen Methode des Sulfonirens wird stets eine immerhin nicht unbeträchtliche Menge von disulfonsaurem Baryum erhalten, ja wenn man die Sulfonirung etwas länger andauern lässt, so kann sogar unter Umständen **soviel** entstehen, dass dadurch das ordentliche Auskrystallisiren des (2)sulfonsauren Baryums verhindert werden kann.

Schon Claus und Cratz haben das Erstere beobachtet und angegeben, und schieden, um das leicht lösliche (3)sulfonsaure Baryumsalz rein zu erhalten, das disulfonsaure Baryumsalz aus der concentrirten wässrigen Lösung durch Zusatz von absoluten Alkohol ab.

Ich machte es mir nun zur Aufgabe, die Bedingungen, unter welchen hauptsächlich die Disulfonsäure, resp. die Disulfonsäuren, entstehen, zu untersuchen und die Säuren kennen zu lernen.

Bei einer Sulfonirung zunächst, die mit zusammen 80 gr. p-Cymol in 8 Portionen zu je 10 gr. so ausgeführt wurde, dass man im Oelbade 24 Stunden lang nicht höher als auf 60—70° C. erhitzte, entstand im Verhältniss weniger Disulfonsäure: nämlich 9 gr. disulfonsaures Baryum im Ganzen.

Aus einem zweiten Versuche, bei welchem 5 gr. p-Cymol mit 30 gr. concentrirte englische Schwefelsäure auf dem Wasserbade 20 Stunden lang erhitzt wurden, resultirte schon eine Ausbeute von 7,4 gr. disulfonsaurem Baryum.

Bei der Sulfonirung nach der Cratz'schen Methode, also bei 6—8stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, entstehen aus 10 gr. p-Cymol dagegen nur 2—3 gr. disulfonsaures Baryum.

Bei einer Steigerung der Temperatur endlich auf 150° C. und einer Sulfonirungsdauer von 1½ Stunden wurde aus angewandten 5 gr. p-Cymol und 30 gr. englischer Schwefelsäure aus der concentrirten Baryumsalzlösung durch absoluten Alkohol 7,4 gr. disulfonsaures Baryum abgeschieden: Die im Kölbchen befindliche Masse war in diesem Falle stark verkohlt. Theoretisch wäre eine Ausbeute von 16 gr. Baryumsalz der Disulfonsäure möglich.

Wie die Versuche beweisen, steht also stets die Menge der entstehenden Disulfonsäure in Abhängigkeit von der bei der Sulfonirung angewandten Temperatur und von der Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure.

Zur Reindarstellung der Disulfonsäure wurde das aus den, nach dem Ausrystallisiren des (3) sulfonsauren Baryums jeweilig erhaltenen, concentrirten Baryumsalzlösungen durch viel Alkohol ausgefällte disulfonsaure Baryumsalz nach dem Auswaschen mit Alkohol, was indessen infolge der gelatinösen Beschaffenheit des Niederschlags nur unvollkommen zu bewerkstelligen war, und nach dem Trocknen in möglichst wenig Wasser gelöst, darauf von neuem mit viel Alkohol wieder gefällt und diese Procedur so oft wiederholt, bis die Analyse mit den Zahlen des disulfonsauren Baryum übereinstimmte. In den meisten Fällen genügte ein dreimaliges Lösen und Ausfällen.

Aus dem reinen Baryumsalz wurde das Baryum durch Schwefelsäure gefällt; die überschüssige zugesetzte Schwefelsäure mit chemisch reinem kohlsauren Blei entfernt und aus der vom schwefelsauren Blei abfiltrirten Lösung endlich durch eingeleiteten Schwefelwasserstoff das Blei gefällt.

Die durch Filtriren vom Schwefelblei getrennte wässrige Lösung liefert nun nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade bis zu ziemlicher Concentration und bei weiterem Einengen im Vacuum über Schwefelsäure einen bräunlichen Syrup, welcher, auch nach monatelangem Stehen, nicht die geringste Spur von Krystallisation zeigt. Dieser Syrup ist bei gewöhnlicher Temperatur so consistent, dass ein Ausgiessen desselben aus der Krystallisirschale in ein anderes Gefäss nicht möglich ist.

Beim Erhitzen über 100°C . wird die Consistenz der Säure etwas flüssiger; die Substanz bräunt resp. schwärzt sich dann aber nach kurzer Zeit: Beim Stehen an der Luft zieht die Säure eifrig Wasser an und zerfließt nach einigen Minuten vollständig.

Die unter dem Exsiccator getrocknete Säure ist in Aether, Chloroform und in absolutem Alkohol unlöslich.

Wasserbestimmung:

0,2149 gr. Säure welche im Schiffchen, welches in Folge des starken Wasseranziehens der Säure, das ein Wägen an der Luft unmöglich machte, sich in einem Glase mit eingeschliffenem Stöpsel befand, unterm Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet war, verlor dann durch Trocknen bei 110°C . 0,0245 gr. H_2O ,
entsprechend 11,4 % H_2O .

Der Berechnung nach entsprechen 10,9 % H_2O einem Wassergehalt der Säure von 2 Molekülen.

Elementaranalyse:

0,3493 gr. bei 110°C . getrocknet ergaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei
0,1623 gr. H_2O =
5,16 % H
und 0,5198 gr. CO_2 =
40,6 % C.

Berechnet für $C_{10}H_{14}S_2O_6$:

Gefunden:

$$C = 40,82 \%$$

$$C = 40,6 \%$$

$$H = 4,76 \%$$

$$H = 5,16 \%$$

Schwefelbestimmung:

Eine Schwefelbestimmung im Rohr hatte kein Resultat, da auch nach zweitägigem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf $280^\circ C$. die Substanz noch nicht vollständig zerstört war.

Eine Schwefelbestimmung durch Schmelzen mit salpetersaurem Kalium und kohlensaurem Natrium ergab ein verhältnismässig gutes Resultat:

0,4113 gr. bei $110^\circ C$. getrocknet gaben nach dem Schmelzen, und dem Ansäuern der Schmelzelösung mit reiner Salpetersäure beim Fällen mit Chlorbaryum.

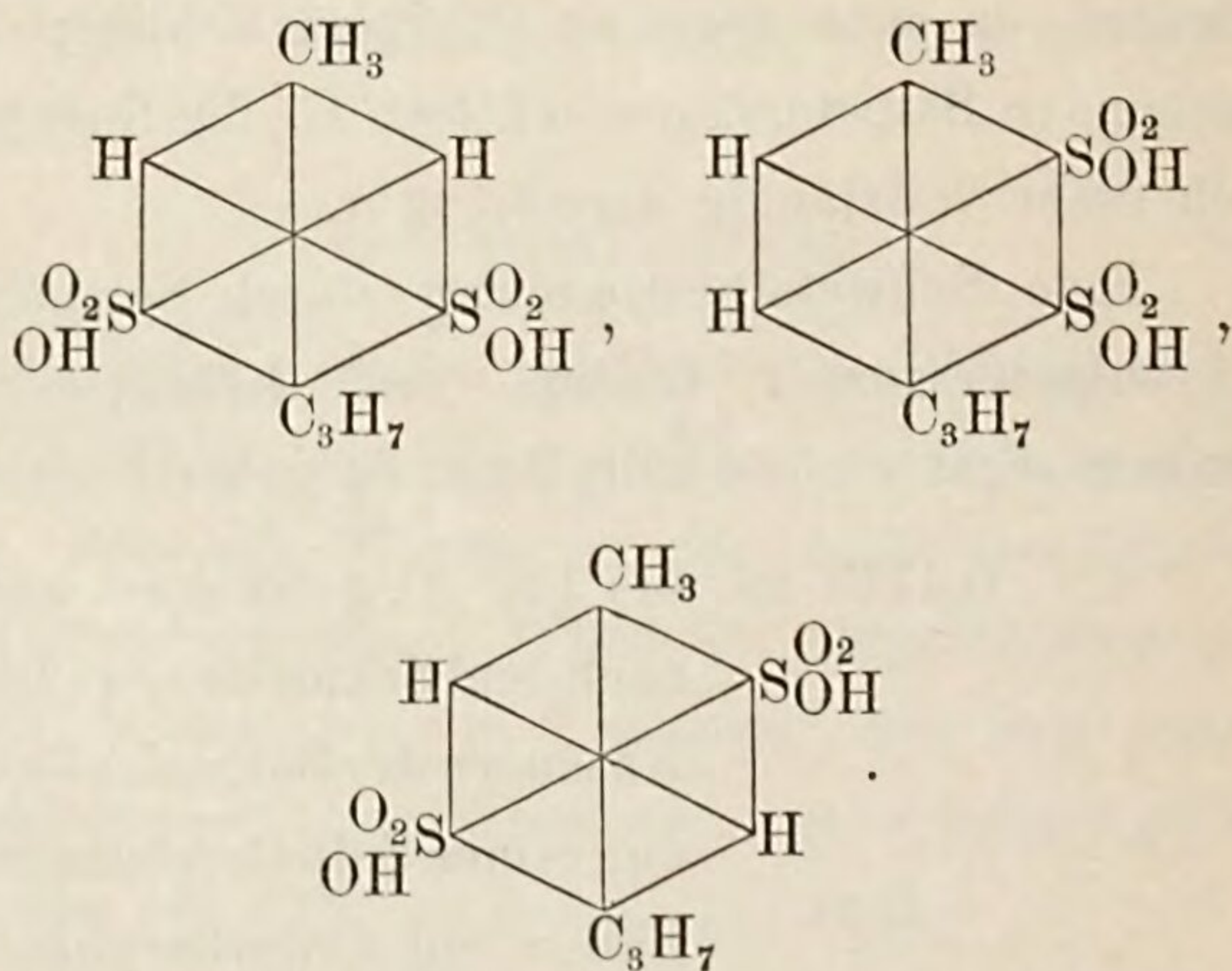
$$0,6325 \text{ gr. } BaSO_4 = 0,08649 \text{ gr. } S = 21,03 \%$$

der Formel: $C_{10}H_{12}(SO_3H)_2$

entsprechen 21,77 % S.

Da, wie in der Folge weiter ausgeführt ist, das Kupfersalz, Nickelsalz, Cobaltsalz und unter geeigneten Umständen auch das Baryumsalz vollständig ausgebildete, wenn auch erst unter der Lupe richtig zu erkennende, einheitliche Krystallformen zeigen, so ist anzunehmen, dass in dem Disulfonierungsproduct nur eine der möglichen vier Disul-

fonsäuren vorliegt, oder vielmehr, da die Disulfonsäure durch weitere Sulfonirung der hauptsächlich in höherer Temperatur entstehenden (3) Säure hervorgegangen gedacht werden muss, mit einer der drei sich hiervon ableitenden Disulfonsäuren:

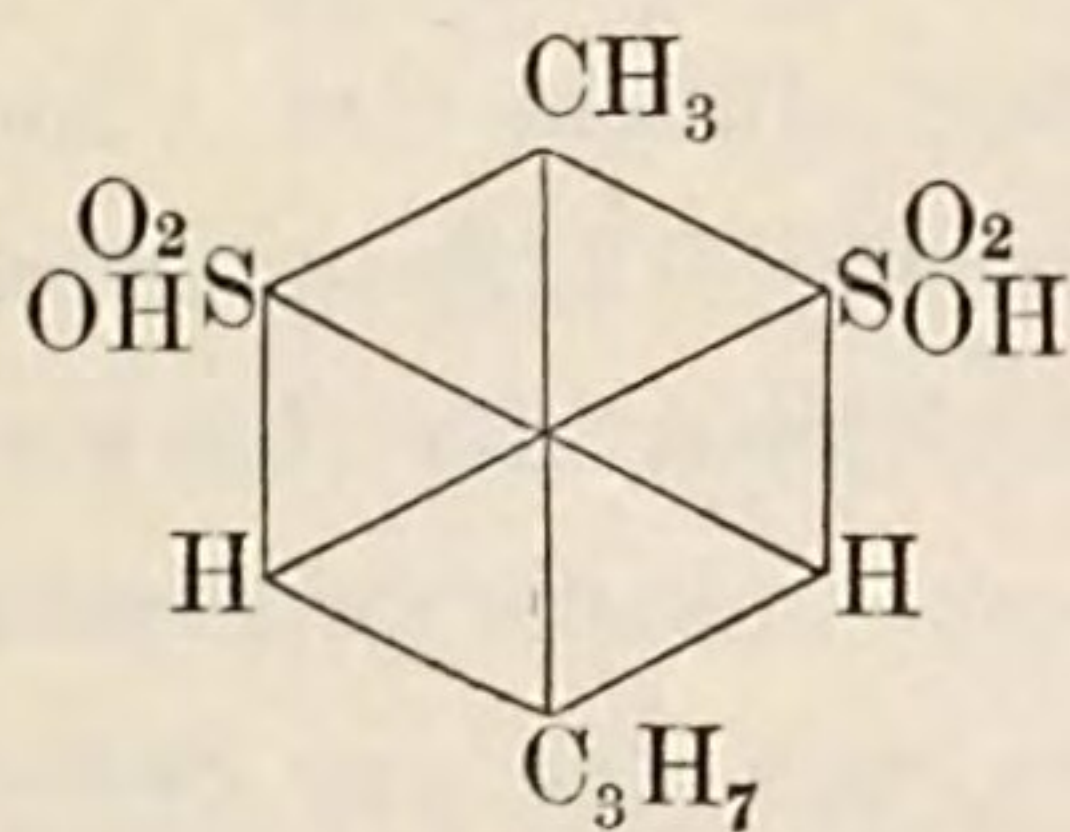


Dass die Disulfonsäure in der That durch weiteres Sulfoniren der p-Cymol(3)sulfonsäure und nicht der (2)Sulfonsäure entsteht, wurde durch folgende Versuche dargethan:

Eine Portion der p-Cymol(3)sulfonsäure wurde mit concentrirter englischer Schwefelsäure auf 150°C . unter öfterem Umschütteln etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt: Es resultirte in guter Menge die beschriebene Disulfonsäure, deren Baryumsalz durch Alkohol gefällt wurde.

Eine Portion der p-Cymol(2)sulfonsäure wurde in derselben Weise behandelt, gab jedoch keine Disulfonsäure, wenigstens konnte aus der concentrirten Barytsalzlösung durch Alkohol die charakteristische Fällung **nicht** erhalten werden.

Also ist für die Disulfonsäure die Stellung:



wohl unzweifelhaft ausgeschlossen.

Zum weiteren Stellungsnachweis wurde die Säure der Einwirkung von Brom unterworfen:

Stehen in der Säure nämlich die Sulfongruppen zu einander in p-Stellung, so ist wohl zu erwarten, dass bei der Einwirkung von Brom auf die verdünnte wässrige Lösung unter Ersetzung der Sulfonreste durch Brom ein Teil der Säure zu dem bekannten, oben schon erwähnten, p-Bibromcymol von Claus und Wimmel¹ bromirt wird; andererseits wenn ein **anderes** Bibromcymol resultirt, so folgt daraus, dass die zwei Sulfongruppen **nicht para-ständig** sind und dann bleiben nur noch zwei Formeln für die Structur dieser Säure als möglich übrig.

¹ Berl. Ber. 13, 903.

Bei gewöhnlicher Temperatur im Schatten zeigt das Brom jedoch kaum eine Einwirkung auf die verdünnte Lösung der Säure; dagegen ist im directen Sonnenlicht die, der Einführung von zwei Atomen entsprechende, Menge Brom nach etwa 14 Tagen aufgenommen.

Bei Wasserbadtemperatur erfolgt die Einwirkung schneller, indem das allmählig zugefügte Brom nach etwa 10—12 Stunden absorbirt ist.

In beiden Fällen der Einwirkung scheidet sich als in Wasser unlösliches Product eine teigige, gelbe Masse aus, von der nur Spuren mit Wasserdampf übergehen.

Das p-Bibromcymol geht nun bekanntlich **leicht** mit Wasserdampf über, also ist dasselbe hier sicher nicht entstanden.

Die gelblich braune, teigige Masse ist in Aether, Chloroform etc., ebenso in Alkohol leicht löslich, kann aber aus keinem dieser Lösungsmittel, auch nicht nach langem Stehen, oder bei sehr langsamem Abdunsten krystallinisch erhalten werden.

Eine Analyse der Verbindung führte zu folgendem Resultat:

0,198 gr. der getrockneten Substanz
wurden nach der Methode
von Carius im Rohr mit
concentrirter Salpetersäure
und salpetersaurem Silber
zwei Tage lang auf 250 ° C.
erhitzt und ergaben:

0,3119 gr. AgBr =

0,13307 gr. Br =

67,21 % Br.

Für Tribromcymol berechnet sich ein Gehalt
von:

64,69 % Br.

Die Bromirung geht also gleich weiter und
der Analyse nach teilweise sogar bis zur Ersetzung
von **vier** Wasserstoffatomen.

Beim Bromiren unter Zusatz von weniger
Brom entsteht ebenfalls **stets dieselbe** teigartige
Masse, von der mit Wasserdampf nur Spuren flüchtig
sind.

Da demnach auf diesem Wege der Stellungs-
nachweis der Säure nicht möglich ist, so wurde
versucht, durch Schmelzen mit Kali die Disulfon-
säure in eine, allerdings noch unbekannte, Dioxy-
verbindung überzuführen, auf deren Constitution
man aber eventuell auf Grund einer Reaction,
welche einer der für die drei Dioxybenzole
characteristischen analog wäre, schliessen zu kön-
nen hätte hoffen dürfen.

Stehen z. B. die beiden Sulfongruppen in
p-Stellung zu einander, so ist zu vermuthen, dass
ein substituirtes Hydrochinon als Hauptproduct re-
sultiren wird, das sich voraussichtlich leicht zu
Chinon oxydiren lassen muss.

Zu dem Versuch wurden 15 gr. Baryum-
salz der Disulfonsäure in einem grossen Nickel-
tiegel mit der 8fachen Menge Kali und etwas
Wasser anfangs einer Temperatur von etwa 220° C.
ausgesetzt; da indess nach zweistündigem Erhitzen
offenbar eine Einwirkung nicht stattgefunden hatte,
was daran erkannt wurde, dass eine herausgenom-
mene, in Wasser gelöste Probe mit Salzsäure keinen
Niederschlag gab, so wurde die Temperatur all-
mählig auf 320° C. gesteigert, wo dann eine Reac-
tion eintrat, die nach ungefähr einer halben Stunde
beendet schien.

Die Schmelze hatte sich mit einer schwarzen
theerartigen, bei der hohen Temperatur dickflüssigen
Schicht überzogen.

Die ganze Schmelze wurde nach dem Erkalten
in Wasser gelöst und mit überschüssiger Salzsäure
versetzt, wodurch ein brauner schmutziger Nieder-
schlag ausgeschieden wurde. Auf das Filter ge-
bracht und ausgewaschen, stellte derselbe sich als
eine jetzt schwarz aussehende klebrige Masse dar.

Alle Versuche, durch Umkrystallisiren aus
irgend einem Lösungsmittel, wie Alkohol, Aether,
Chloroform, Schwefelkohlenstoff ein handlicheres
Product zu erhalten, waren fruchtlos und ebenso
wenig gelang es, denselben durch wiederholtes, bis
sechsmaliges abwechselndes Lösen in Kalilauge und
Ausfällen mit überschüssiger Salzsäure irgendwie
reiner zu erhalten.

Da auch ein Oxydationsversuch mit dem, von der so wie so geringen Ausbeute noch übrig gebliebenen, Teile ohne Resultat verlief, so wurde auch dieser Versuch zum Stellungsnachweis aufgegeben und damit muss denn leider die Frage nach der Stellung der beiden Sulfongruppen zu einander in der p-Cymol-Disulfonsäure vor der Hand noch ganz offen gelassen werden.

p-Cymoldisulfonchlorid.

20 gr. des bei 150° C. getrockneten p-cymoldisulfonsauren Baryumsalzes wurden in einem Kolben mit der entsprechenden Menge Phosphorpentachlorid gemischt, und, während durch den Kolben ein Strom von trockner Kohlensäure ging, einer Temperatur von 120° C. im Oelbade ausgesetzt. Nach vier Stunden war die gleichmässig verlaufende Reaction beendet, das Gemisch wurde mit Chloroform übergossen und die Chloroformlösung im Scheidetrichter ordentlich mit Wasser geschüttelt. Die beiden Lösungen wurden hierauf getrennt und die Chloroformlösung mit etwas Chlorcalcium über Nacht getrocknet, dann abfiltrirt und zum Verdunsten hingestellt.

Die Lösung in Chloroform war dunkel braun gefärbt, wurde aber durch Kochen mit trockner Thierkohle fast farblos.

Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt eine **braune ölige** Masse zurück, welche einen eigentümlichen starken, dem Geruche des p-Cymol-(2)sulfonchlorids nicht unähnlichen Geruch besitzt.

p-Cymoldisulfamid.

In die ätherische Lösung des p-Cymoldisulfonchlorids wurde solange trockenes Ammoniakgas geleitet, als noch eine Ausscheidung von Chlorammonium erfolgte.

Die Lösung wurde durch Filtration vom Chlorammonium getrennt und eingedunstet.

Es bildet sich nach dem vollständigen Eindunsten eine hellbraune syrupöse Masse, welche ebenfalls einen eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch besitzt.

Auch nach sechswöchentlichem Stehen zeigte sie keine Spur von Krystallisation.

Salze der p-Cymoldisulfonsäure.

Die Salze der p-Cymoldisulfonsäure zeigen darin Uebereinstimmung, dass sie sämmtlich in Wasser leicht löslich sind, an der Luft, mit Ausnahme des Baryum- und des Blei-Salzes, nicht krystallisiren, im Vacuum über Schwefelsäure aber zu einer leimigen Masse eindunsten, die erst nach tagelangem Stehen krystallinisch fest wird.

p-Cymoldisulfonsaures Natrium.

Dargestellt durch genaue Neutralisation einer wässrigen Lösung der Säure in der Wärme mit reinem kohlensauren Natrium.

Die Lösung dunstet unterm Exsiccator zu einer gummösen Masse ein, die nach einigen Tagen fest wird, glashell durchscheinend bleibt, beim Herausbröckeln aus der Krystallisirschale in sehr kleine körnige Stückchen zerspringt.

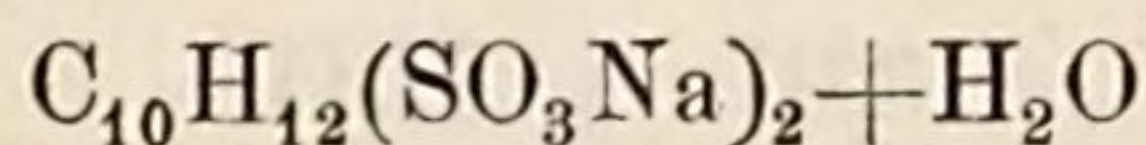
An der Luft sehr zerfliesslich.

Krystallwasserbestimmung:

0,4729 gr. Substanz verloren nach mehrstündigem Erhitzen auf 140°C.

0,0259 gr. H₂O, entsprechend =
5,4 % H₂O.

Für die Formel:



berechnet sich: 5,06 % H₂O.

Natriumbestimmung:

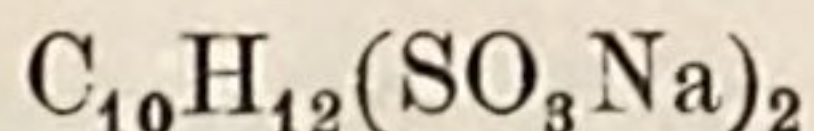
0,447 gr. des bei 140° C. getrockneten Salzes gaben nach mehrmaligem Abglühen mit Schwefelsäure:

0,1875 gr. Na₂SO₄ =

0,06056 gr. Na =

13,55 % Na.

Für die Formel:



berechnen sich: 13,56 % Na.

p-Cymoldisulfonsaures Kalium.

Dargestellt durch genaue Neutralisation der wässrigen Lösung der Säure mit reinem kohlen-sauren Kalium.

Es bildet ebenfalls wie das Natriumsalz erst eine gummöse, dann eine feste, glasartige Masse, die sehr schön körnig krystallinisch zerspringt.

An der Luft ebenfalls sehr zerfliesslich.

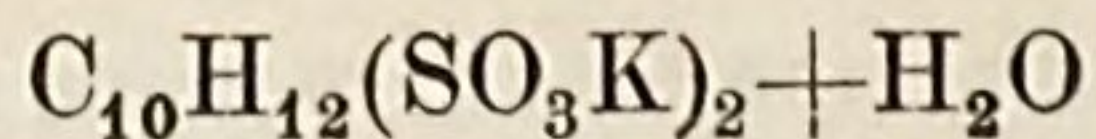
Krystallwasserbestimmung:

0,5564 gr. unterm Exsiccator zum constanten Gewicht getrocknet,
verloren bei 140° C:

0,0221 gr. H₂O, entsprechend

3,97 % H₂O.

Auf die Formel:



berechnen sich:

4,64 % H₂O.

Kaliumbestimmung:

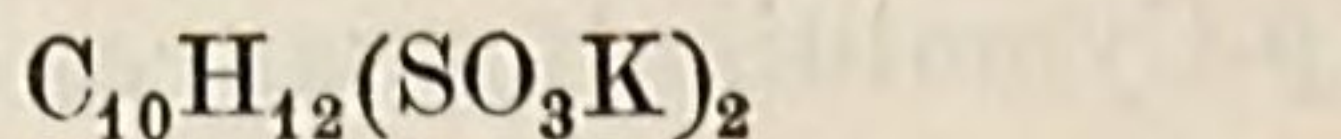
0,5343 gr. bei 140° C. getrockneter
Substanz ergaben nach dem
Abglühen mit Schwefelsäure

0,2497 gr. K₂SO₄ =

0,1119 gr. K, entsprechend

20,93 % K.

Für die Formel:



berechnen sich:

21,08 % K.

p-Cymoldisulfonsaures Ammonium.

Dargestellt durch Versetzen der wässrigen Lösung der Säure mit überschüssigem wässrigen Ammoniak, hinterbleibt das Salz beim Eindunsten seiner wässrigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure, wie das Natrium und Kaliumsalz, als zuerst gummöse, ganz zähflüssige Masse, die allmählig glashell, fest und spröde wird.

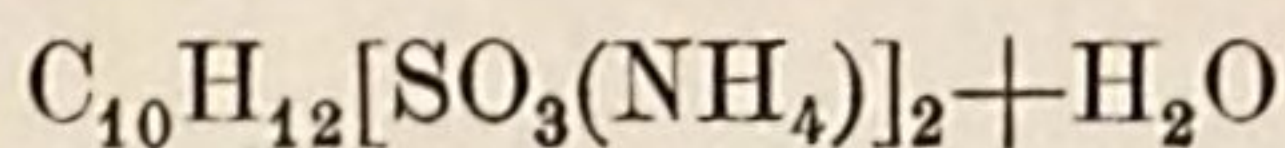
Noch zerfliesslicher als die beiden ersten Salze.

Krystallwasserbestimmung:

0,4612 gr. trockner Substanz verloren
bei 120° C.

0,0082 gr. H₂O, entsprechend
5,6 % H₂O.

Der Formel:



entsprechen:

5,4 % H₂O.

p-Cymoldisulfonsaures Baryum.

Dieses Salz wurde bei der Darstellung der Säure erhalten; es krystallisirt auf dem Wasserbade aus der heissen sehr concentrirten Lösung in kleinen aneinanderhängenden Wärrchen.

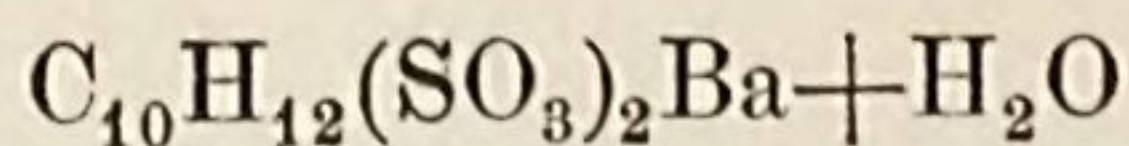
Unter dem Exsiccator trocknet die Lösung zu einer blättrigen festen Masse ein.

Krystallwasserbestimmung:

- 1) 0,5531 gr. des unter dem Exsiccator eingetrockneten Salzes ergaben beim Trocknen bei 160° C. (bei 120° C. wurde nur wenig Wasser ausgetrieben) einen Verlust von:

$$\begin{aligned} 0,0045 \text{ gr. H}_2\text{O} &= \\ 0,815 \text{ ‰ H}_2\text{O}. \end{aligned}$$

Der Formel:



entsprechen:

$$4,03 \text{ ‰ H}_2\text{O}.$$

- 2) 0,2341 gr. der aus heisser Lösung auskrystallisirten, lufttrockenen Substanz verloren beim Erhitzen auf 160° C:

$$0,0025 \text{ gr. H}_2\text{O, entsprechend}$$

$$1,06 \text{ ‰ H}_2\text{O}.$$

Berechnet auf 1 Mol. H₂O:

$$4,03 \text{ ‰ H}_2\text{O}.$$

Also enthält das Salz in beiden Formen kein Krystallwasser.

Baryumbestimmung:

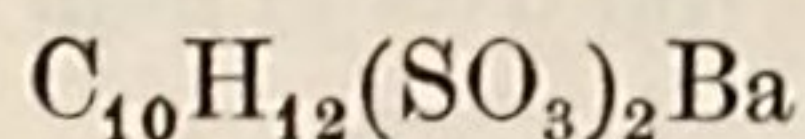
0,5486 gr. der bei 160° C. getrockneten
Substanz ergaben nach wie-
derholtem Abglühen mit
Schwefelsäure:

0,2963 gr. $\text{BaSO}_4 =$

0,1742 gr. Ba, entsprechend

31,76 % Ba.

Der Formel:



entsprechen:

31,93 % Ba.

p-Cymoldisulfonsaures Calcium.

Dargestellt durch Neutralisiren der wässrigen
Lösung der Säure in der Wärme mit reinem
kohlensauren Calcium, dunstet das Salz ebenfalls
zuerst zu einer gummösen, dann allmählig glashell
durchscheinend werdenden Masse ein, welche zu
krystallinisch erscheinenden Körnern zerspringt.

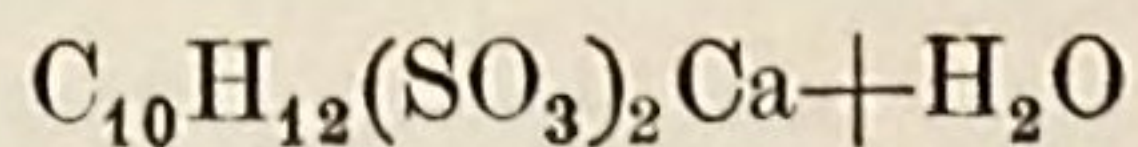
Zerfließt an der Luft.

K r y s t a l l w a s s e r b e s t i m m u n g :

0,5766 gr. unter dem Exsiccator getrockneten Salzes verloren bei 140° C.

0,0332 gr. H₂O, entsprechend
5,4 % H₂O.

Der Formel:



entsprechen:

5,14 % H₂O.

C a l c i u m b e s t i m m u n g :

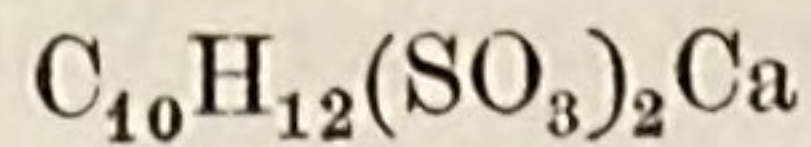
0,5434 gr. bei 140° C. getrockneter Substanz ergaben nach mehrmaligem Abglühen mit Schwefelsäure:

0,2126 gr. CaSO₄ =

0,06242 gr. Ca =

11,5 % Ca.

Der Formel:



entsprechen:

12,02 % Ca.

p-Cymoldisulfonsaures Blei.

Dargestellt durch Neutralisation der wässrigen Lösung der Säure mittelst überschüssigem Bleicarbonat krystallisirt das Salz aus heisser concentrirter Lösung ähnlich wie das Baryumsalz in kleinen warzenförmigen Aggregaten; die kalte Lösung trocknet unter dem Exsiccator zu einer festen blättrigen Masse ein.

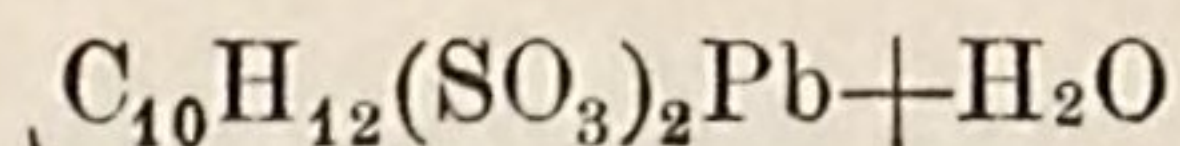
Zerfliesst an der Luft.

Krystallwasserbestimmung:

0,491 gr. der unterm Exsiccator getrockneten Substanz verloren bei 140° C.

0,0143 gr. H₂O =
2,91 % H₂O.

Der Formel:



entsprechen:

3,48 % H₂O.

Bleibestimmung:

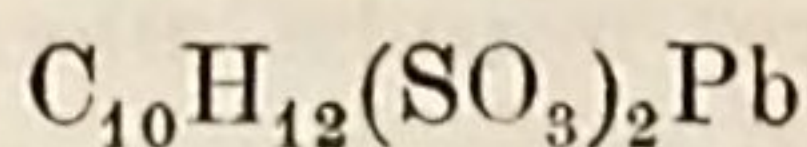
0,4767 gr. des bei 140° C. getrockneten Salzes ergaben nach dem Abglühen und mehrmaligen Abbrauchen mit Salpetersäure und Schwefelsäure:

0,2875 gr. $\text{PbSO}_4 =$

0,19623 gr. $\text{Pb} =$

41,17 % Pb .

Der Formel:



entsprechen:

41,41 % Pb .

p-Cymoldisulfonsaures Kupfer.

Dargestellt durch Neutralisiren der wässrigen Lösung der Säure mit reinem kohlen sauren Kupfer, dunstet die Verbindung zu einer leimartigen Masse ein, die sich nach einigen Tagen in ein Aggregat von schönen grünen Warzen verwandelt.

An der Luft zerfliesslich: Beim Trocknen bei 140°C . wird die Farbe hellgrün.

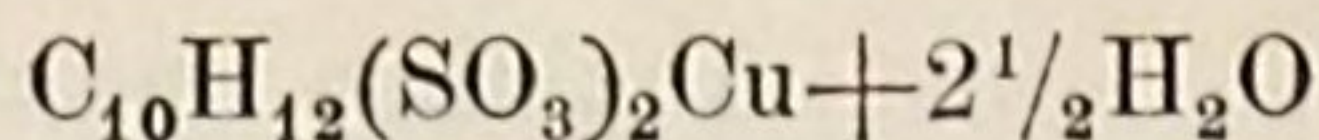
Krystallwasserbestimmung:

0,3163 gr. exsiccatorrockner Substanz
verloren bei 140°C .

0,0375 gr. $\text{H}_2\text{O} =$

11,85 % H_2O .

Die Formel:



verlangt:

11,3 % H_2O .

Kupferbestimmung:

0,2788 gr. des bei 140° C. getrockneten
Salzes ergaben nach vorsich-
tigem Abbrauchen mit Sal-
petersäure und Glühen

0,0614 gr. CuO =

entsprechen:

0,049 gr. Cu =
17,57 % Cu.

Der Formel:

$C_{10}H_{12}(SO_3)_2Cu$
17,74 % Cu.

p-Cymoldisulfonsaures Nickel.

Auch dieses Salz durch Neutralisation der
wässrigen Lösung der Säure mit reinem kohlen-
sauren Nickel dargestellt, trocknet ähnlich wie das
Kupfersalz zu grünen krystallinischen Warzen ein.

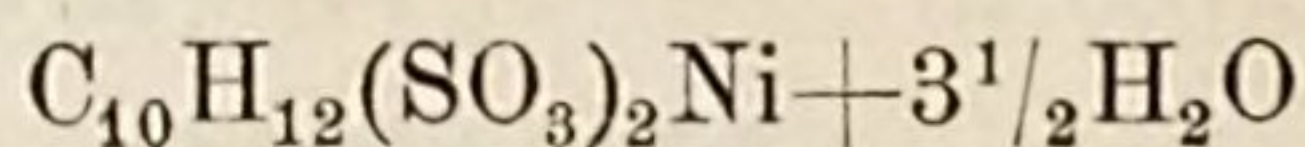
Zerfließt nicht an der Luft: Wird beim Er-
hitzen auf 140° C. gelb.

Krystallwasserbestimmung:

0,4151 gr. der unterm Exsiccator ge-
trockneten Substanz verloren
bei 140° C.

0,0457 gr. H₂O =
11,01 %.

Der Formel:



entsprechen:

11,12 % H_2O .

Nickelbestimmung:

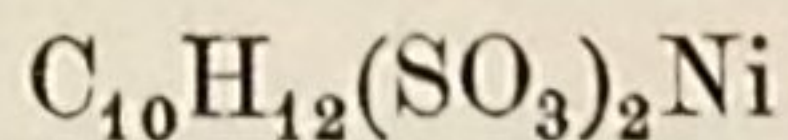
0,3337 gr. bei 140 ° C. getrockneter
Substanz ergaben nach dem
Abglühen, Abdunsten mit
Salpetersäure und Glühen:

0,0702 gr. NiO =

0,05513 gr. Ni =

16,51 % Ni .

Der Formel:



entsprechen:

16,71 % Ni .

p-Cymoldisulfonsaures Kobalt.

Dargestellt durch Neutralisieren der wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kobalt, zeigt dieses Salz ein ähnliches Verhalten beim Krystallisieren, wie das Kupfersalz. Es bildet rosarote Würzchen, welche nicht an der Luft zerfließen.

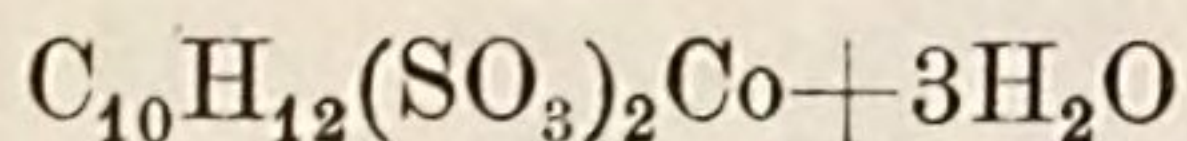
Beim Trocknen bei 140 ° C. wird das Salz blau.

Krystallwasserbestimmung:

0,2409 gr. unterm Exsiccator getrocknet
verloren beim Erhitzen auf
140 ° C.

0,0337 gr. H₂O =
13,99 ‰.

Der Formel:



entsprechen:

13,3 ‰ H₂O.

Kobaltbestimmung:

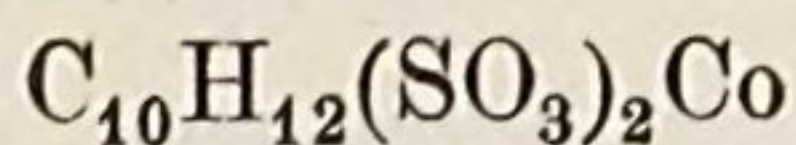
0,412 gr. bei 140 ° C. getrockneter
Substanz wurden abgeglüht
und mit Salpetersäure und
Schwefelsäure verschiedene
Male abgeraucht. Sie hinter-
liessen:

0,1806 gr. CoSO₄ =

0,06858 gr. Co =

16,4 ‰ Co.

Der Formel:



entsprechen:

16,71 ‰ Co.

p-Cymoldisulfonsaures Silber.

Dieses Salz wurde dargestellt durch Neutralisieren der wässrigen Lösung der Säure mit kohlen-saurem Silber. Die Lösung des Salzes scheidet am Licht bald Silberoxyd ab; dagegen dunstet sie im dunkeln Exsiccator zu einer gummösen Masse ein, die allmählig fest wird, ohne eine bestimmte Kry-stallform zu zeigen.

Zerfließt an der Luft.

Krystallwasserbestimmung:

0,4814 gr. unterm Exsiccator getrock-
neter Substanz verloren bei
140° C.

0,0094 gr. H₂O =
1,99 ‰.

Für die Formel:

berechnet: $C_{10}H_{12}HO_3Ag + \frac{1}{2}H_2O =$
2,2 ‰.

Silberbestimmung:

0,472 gr. der bei 140° C. getrockneten
Substanz ergaben nach wie-
derholtem Abglühen mit Sal-
petersäure und Salzsäure

0,1677 gr. AgCl =

0,1261 gr. Ag =

26,72 ‰ Ag.

Der Formel:

entsprechen: $C_{10}H_{12}(SO_3Ag)_2$
26,94 ‰ Ag.

Bromirung der p-Cymol(2)sulfonsäure in wässriger Lösung unter verschiedenen Bedingungen.

I. Bromirung bei 40—50° C. in verdünnter wässriger Lösung.

(Wiederholung des Kelbe und Koschnitzky'schen Versuchs.)

20 gr. Säure wurden in 300 Ccm Wasser gelöst und dieser Lösung nach und nach 5 Ccm Brom = 15 gr., entsprechend der Einführung eines Atoms Brom, zugesetzt.

Bis das Brom vollständig verschwunden war, vergingen 2—3 Tage: Es hatte sich dann am Boden des Gefäßes unter der wässrigen Flüssigkeit ein schweres Oel abgesetzt, das mit Wasserdampf fast vollständig überdestillirt und im Fraktionskölbchen bei 230—260° C. übergeht. Es besitzt den Geruch des Monobromcymols.

Die über dem Oele befindliche Flüssigkeit wurde mit chemisch reinem kohlensauren Baryum neutralisirt und dann zur Krystallisation eingedampft.

Es krystallisirte, wenn auch nur sehr spärlich, das monobrom-p-cymolsulfonsaure Baryumsalz aus, mit den Eigenschaften, wie sie Kelbe und Koschnitzky beschrieben haben.

Eine Analyse des umkrystallisirten Salzes stimmte ebenfalls.

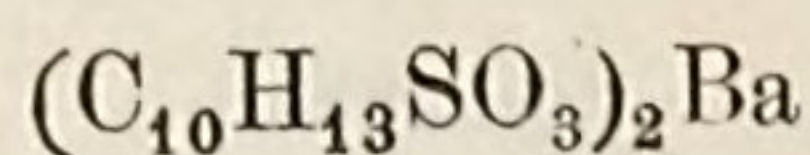
0,4795 gr. der bei 141° C. getrockneten Substanz ergaben nach mehrmaligem Abglühen mit Schwefelsäure:

0,1556 gr. BaSO_4 =

0,0911 gr. Ba =

18,99 % Ba.

Der Formel:



entsprechen:

19,00 % Ba.

Da [die Mutterlauge von dem Salz grössere Mengen von Brombaryum enthält, das sich durch Neutralisation des bei der Bromirung entstandenen Bromwasserstoffs gebildet hat, so wurde folgender Weg eingeschlagen, um den Bromwasserstoff zu entfernen.

Die beim Bromiren entstandene Lösung wurde mit kohlensaurem Blei neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Das in Alkohol sehr schwer lösliche Bromblei bleibt dabei ungelöst zurück.

Das in Alkohol gelöste Bleisalz wurde nun durch Schwefelsäure zersetzt und nach dem Abfiltriren des Bleisulfates eine noch vorhandene Spur von Bromwasserstoff entweder vernachlässigt oder durch kohlensaures Silber entfernt.

Das durch überschüssiges kohlensaures Silber entstandene Silbersalz wurde endlich durch Schwefelwasserstoff zersetzt, der Schwefelwasserstoff durch Kochen entfernt und die Lösung der reinen Säure mit kohlensaurem Baryum neutralisirt.

Auf diese Weise wurde eine etwas grössere Ausbeute an monobrom-p-cymolsulfonsaurem Baryumsalz erhalten.

Monobrom-p-cymol(2)sulfonsäure.

Die bis jetzt noch nicht dargestellte Säure wurde aus dem Baryumsalz dargestellt. Dasselbe wurde durch Schwefelsäure zersetzt, die überschüssige Schwefelsäure durch kohlensaures Blei entfernt und aus der filtrirten Lösung das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt.

Der Schwefelwasserstoff wurde durch Kochen entfernt und die klare Lösung vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft.

Bei ziemlicher Concentration begann sich die Lösung zu bräunen, sie wurde deshalb vom Wasserbad entfernt und im Vacuum über Schwefelsäure weiter eingetrocknet.

Die Säure ist nach monatelangem Stehen unterm Exsiccator noch immer ein Brei, in welchem sich nur mit der Lupe Krystalle erkennen lassen. An der Luft zieht sie ungemein leicht Feuchtigkeit an.

Wasserbestimmung:

Eine directe Wasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da die Säure bei 100° C. sich zu zersetzen anfängt.

Aus den folgenden Analysen ergibt sich für die Säure in der oben beschriebenen Form ein Wassergehalt von 2 Molecülen.

Elementaranalyse:

0,1869 gr. der unterm Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale:

0,2526 gr. CO₂ =
36,8 % C

und 0,0959 gr. H₂O =
5,7 % H.

Der Formel:

entsprechen: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrSO}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$
36,5 % C
und 5,16 % H.

Schwefelbestimmung:

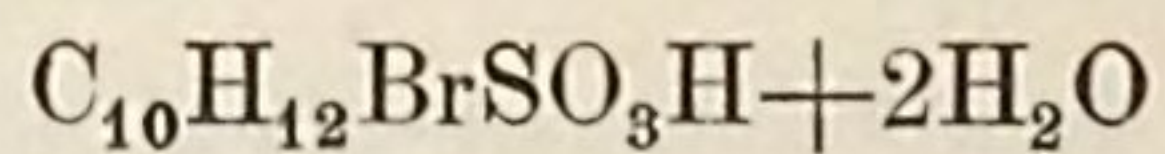
0,2907 gr., wie oben getrocknet, ergaben nach der Carius'schen Methode im Rohr mit Salpetersäure 3 Tage lang auf 300° C. erhitzt.

0,208 gr. $\text{BaSO}_4 =$

0,02856 gr. S =

9,53 ‰.

Der Formel:



entsprechen:

9,72 ‰ S.

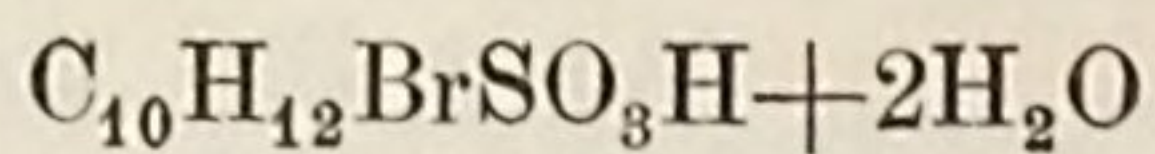
Brombestimmung:

Bei derselben Analyse wurden erhalten:

0,1702 gr. $\text{AgBr} =$

24,2 ‰ Br.

Der Formel:



entsprechen:

24,32 ‰ Br.

II. Bromirung der p-Cymol(2)sulfonsäure in verdünnter wässriger Lösung auf dem Wasserbade.

Wurde unter sonst gleichen Bedingungen, wie beim vorigen Versuch, die Bromirung auf dem Wasserbade vorgenommen, so verschwand das Brom bedeutend schneller, nämlich in etwa 2—3 Stunden.

Es schied sich wieder ein Oel ab, nach Bromcymol riechend, dessen Siedepunkt etwas höher lag.

Bei der Neutralisation der überstehenden wässrigen Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryum in der Wärme schied sich gleich ein schwerlösliches Baryumsalz in weissen glänzenden Nadeln aus.

Das Salz ist in heissem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer löslich.

Baryumbestimmung:

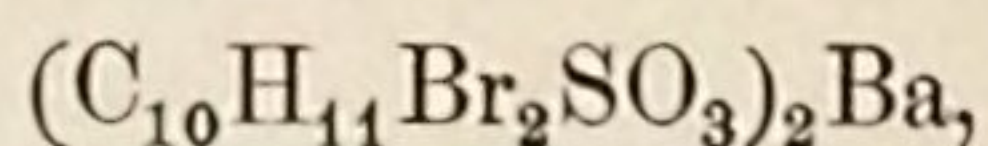
0,2005 gr. Substanz, bei 140 ° C. getrocknet, ergaben:

$$0,05125 \text{ gr. BaSO}_4 =$$

$$0,03134 \text{ gr. Ba} =$$

$$15,03 \text{ } \text{‰} \text{ Ba.}$$

Diese Zahl führt zu der Formel:



welcher entsprechen:

$$15,53 \text{ } \text{‰} \text{ Ba.}$$

Das Salz ist also ein Derivat einer **Bibrom-p-Cymolsulfonsäure**.

Nachdem dasselbe auskrystallisirt und der Bromwasserstoff auf die oben beschriebene Art fortgebracht war, krystallisirte unverändert gebliebenes p-cymol(2)sulfonsaures Baryum aus und später folgte dann eine Krystallisation von monobrom-p-cymolsulfonsaurem Baryum, in der oben beschriebenen Form.

III. Bromirung der p-Cymol(2)sulfonsäure mit zwei Molecülen Brom.

In die, in einem, mit eingeschliffenem Kühler und Scheidetrichter montirten, Kolben befindliche, verdünnte Lösung der p-Cymol(2)sulfonsäure wurde nach und nach die der Einführung von zwei Atomen Brom entsprechende Menge Brom gegeben, während der Kolben auf dem Wasserbad erwärmt wurde.

Nach etwa 6 Stunden war das Brom verschwunden: Es schied sich wieder und zwar in etwas grösserer Menge, als bei dem früheren Versuch, ein gelbes Oel aus, das fast vollständig mit Wasserdampf überdestillirte.

Der Siedepunkt des Oeles lag zwischen 260 und 280° C.

Nach verschiedenem Fractioniren wurde eine Portion erhalten, welche ziemlich constant bei 266° C. siedete, und eine andere, welche zwischen 270—71° C. siedete, entsprechend dem von Claus und Wimmel dargestellten (2.5.)Bibrom-p-cymol.

Eine ganz geringe Portion endlich ging unter Bräunung bis zu 290° C. über.

Aus der von dem Oel getrennten, wässrigen Reactionsflüssigkeit schied sich nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryum wieder, und zwar in grösserer Menge, wie bei dem Versuch mit nur einem Molecül Brom, das dibromp-cymolsulfonsaure Baryum aus, wieder dieselben kleinen seidenglänzenden feinen Nadeln bildend, deren Analyse auch die gleiche Zusammensetzung bestätigte.

Bibrom-p-cymol(2)sulfonsäure.

Aus dem eben beschriebenen Baryumsalz wurde über das Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff die freie Säure dargestellt: Ihre so erhaltene wässrige Lösung wurde zunächst auf dem Wasserbade eingedampft, bis sie anfang sich dunkler zu färben, dann wurde sie im Vacuum über Schwefelsäure weiter eingedunstet.

Es entsteht auf diese Weise nach wochenlangem Stehen ein dunkel gefärbter Krystallbrei, der vielleicht ein wenig mehr krystallinisch ist, als die vorhin beschriebene Monobrom-p-cymolsulfonsäure.

Der Schmelzpunkt der nicht weiter entwässerten Säure liegt bei 80° C.; bei 100° C. schwärzt sich die Säure vollständig. An der Luft ist die ganze Masse nach kurzer Zeit zerflossen.

W a s s e r b e s t i m m u n g:

Da die Säure bei längerem Erhitzen auf 100° C. anfängt, sich zu zersetzen, so ist eine directe Wasserbestimmung ungenau.

Aus folgenden Analysen berechnet sich für die Form, in welcher die Säure nach dem Trocknen im Vacuum erhalten wird, ein Gehalt von zwei Moleculen Krystallwasser.

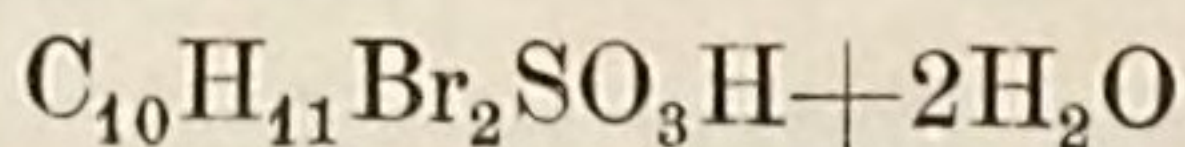
Elementaranalyse.

0,2235 gr. der unterm Exsiccator bis zu constantem Gewicht getrockneten Substanz gaben verbrannt im Rohr mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale:

$$0,2443 \text{ gr. CO}_2 = 0,0667 \text{ gr. C} = 29,84 \% \text{ C}$$

$$\text{und } 0,0937 \text{ gr. H}_2\text{O} = 0,0104 \text{ gr. H} = 4,65 \% \text{ H.}$$

Der Formel:



entsprechen:

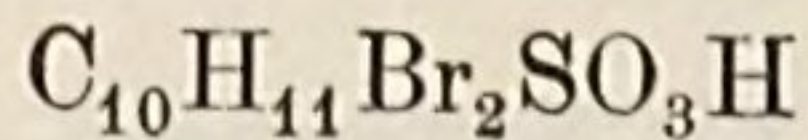
$$29,41 \% \text{ C} \\ \text{und } 3,92 \% \text{ H.}$$

Brombestimmung:

0,2001 gr., bis zum constanten Gewicht unterm Exsiccator getrocknet, ergaben nach der Carius'schen Methode:

$$0,1856 \text{ gr. AgBr} = 0,0792 \text{ gr. Br} = 39,5 \%.$$

Der Formel:



entsprechen:

$$39,21 \% \text{ Br.}$$

Salze der Bibromcymol(2)sulfonsäure.

Kaliumsalz.

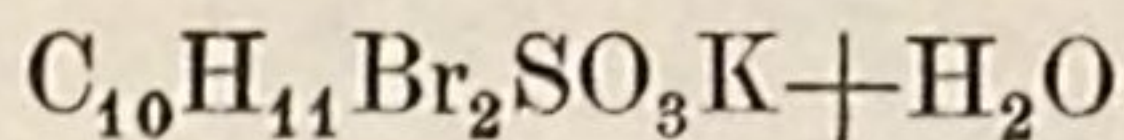
Erhalten durch Neutralisiren der wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalium, ist das Salz schon in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen Blättchen.

W a s s e r b e s t i m m u n g:

0,2324 gr. lufttrockener Substanz verloren bei 120° C.

0,0107 gr. H₂O =
4,61 % H₂O.

Der Formel:



entsprechen:

4,2 % H₂O.

Kaliumbestimmung:

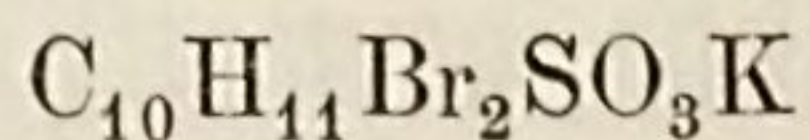
0,2217 gr. bei 120 ° C. getrockneter
Substanz ergaben nach dem
Abglühen mit Schwefelsäure:

$$0,047 \text{ gr. K}_2\text{SO}_4 =$$

$$0,02267 \text{ gr. K} =$$

$$9,3 \text{ } \text{‰} \text{ K.}$$

Der Formel:



entsprechen:

$$9,51 \text{ } \text{‰} \text{ K.}$$

Baryumsalz.

Wurde schon oben beschrieben.

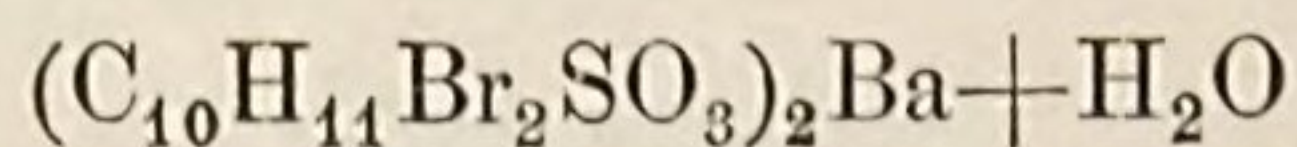
Wasserbestimmung:

0,7698 gr. lufttrockenen Salzes verloren
bei 120 ° C.

$$0,0132 \text{ gr. H}_2\text{O} =$$

$$1,73 \text{ } \text{‰} \text{ H}_2\text{O.}$$

Der Formel:



entsprechen:

$$2,00 \text{ } \text{‰} \text{ H}_2\text{O.}$$

Bariumbestimmung: s. o.

Bleisalz.

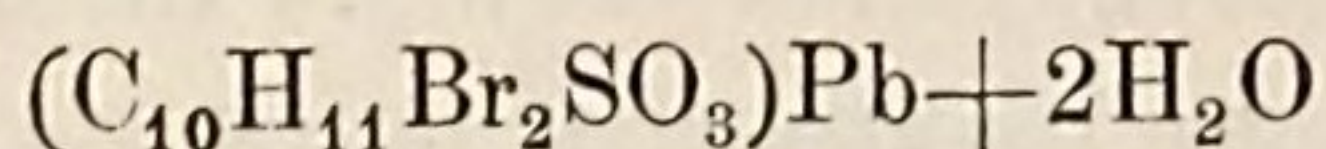
Erhalten durch Neutralisation der wässrigen Lösung der Säure mit überschüssigem kohlsauren Blei, ist ein in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser etwas leichter lösliches, in schönen weissen Blättchen krystallisirendes Salz.

Wasserbestimmung:

0,1883 gr. lufttrockene Substanz verloren bei 120° C.

0,0088 gr. H₂O =
4,25 %.

Der Formel:



entsprechen:

3,8 % H₂O.

Kupfersalz.

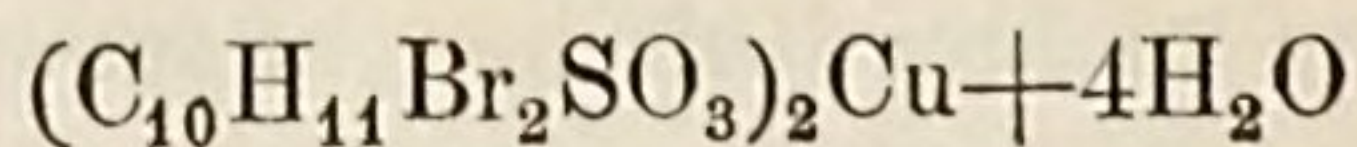
Erhalten, wie die vorigen durch Neutralisation wässrigen Lösung der Säure mit kohlsaurem Kupfer, ist ein kaum grünlich gefärbtes, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter lösliches, in Blättchen krystallisirendes Salz.

W a s s e r b e s t i m m u n g:

0,1945 gr. verloren

0,0147 gr. H_2O =
7,55 %.

Der Formel:



entsprechen:

8,2 % H_2O .

Silbersalz.

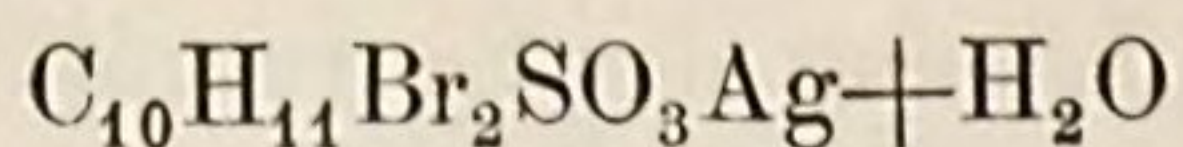
Erhalten wie die vorigen durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Silber, ist in kaltem Wasser leicht löslich, und krystallisirt in kleinen runden Wärrchen, welche sich am Licht bald violett färben. Wenig zerfliesslich an der Luft.

W a s s e r b e s t i m m u n g:

0,2793 gr. über Chlorcalcium getrocknet
verloren bei 120°C .

0,0091 gr. H_2O =
3,26 % H_2O .

Der Formel:



entsprechen:

3,62 % H_2O .

Silberbestimmung:

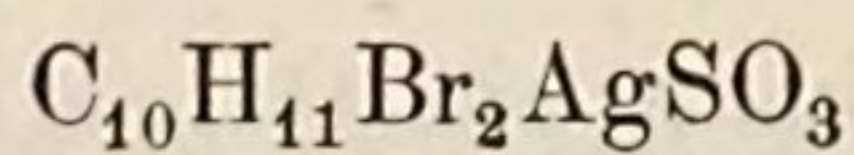
0,2702 gr. bei 120° C. getrocknet ergaben nach mehrmaligem vorsichtigem Abglühen mit Salzpetersäure und Bromwasserstoff:

0,1081 gr. AgBr =

0,06198 gr. Ag =

22,94 % Ag.

Der Formel:



entsprechen:

22,5 % Ag.

Bibrom-p-cymol.

Wie oben erwähnt, wurde bei der Umsetzung der p-Cymol(2)sulfonsäure mit zwei Molekülen Brom auf dem Wasserbade ein Oel erhalten, das nach dem Reinigen durch Destillation mit Wasserdampf zum grossen Teil zwischen 266 und 270° C. überging.

Eine Dampfdichtebestimmung nach der Methode von V. Meyer ergab folgendes Resultat:

0,1667 gr. Substanz verdrängten 13 cc. Luft bei 20° C. und einem Barometerstande von 734 mm.

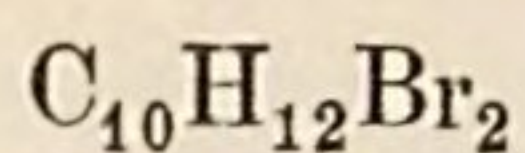
Hieraus berechnet sich ein Moleculargewicht für die Substanz von 319, während dem Bibrom-p-cymol ein solches von 292 zukommt.

Brombestimmung:

0,3499 gr. ergaben nach der Carius'schen Methode:

$$\begin{aligned} 0,4575 \text{ gr. AgBr} &= \\ 0,1952 \text{ gr. Br} &= \\ 55,8 \% \text{ Br.} \end{aligned}$$

Der Formel:



entsprechen:

$$54,8 \%$$

Es ist also, wie aus den Analysen zu schließen, das Bibromcymol noch etwas mit einem höher gebromten Derivat des Cymol's verunreinigt, das schwer durch fractionirte Destillation hiervon zu trennen ist.

Um dieses Bibrom-p-cymol näher zu characterisiren, wurde es einer Sulfonirung unterzogen.

Bibrom-p-cymolsulfonsäure.

Das Bibromcymol vom Siedepunkt 266—70° C. wurde in einem Kölbchen mit der 2—3fachen Menge rauchender Schwefelsäure behandelt. Nach zweitägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur schieden sich am Boden Krystalle ab, welche indess sehr verharzt waren.

Zur Reinigung wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und die farblose Lösung des Baryumsalzes zur Krystallisation eingedampft.

Es krystallisirten schöne kleine Wärrchen aus, aus denen die Säure durch Schwefelsäure freigemacht wurde.

Dieselbe krystallisirt aus der verdünnten Schwefelsäure-Lösung in kleinen sehr schönen Blättchen.

Eine unter das Microscop gebrachte Probe ergab sich als eine völlig einheitliche Substanz.

Die Säure schmilzt bei 128° C.

Baryumsalz:

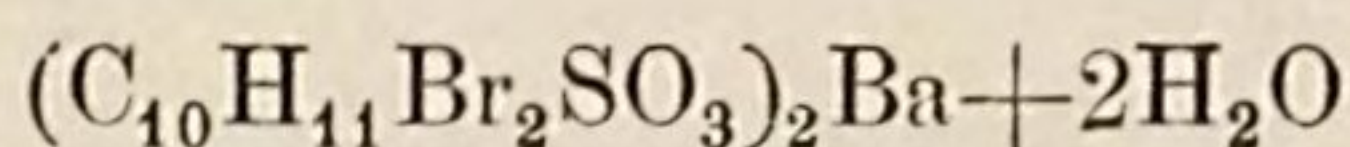
Das, wie oben beschrieben, erhaltene Baryum-
salz krystallisiert in schönen Wärrchen, die sich
in kaltem und in heissem Wasser nur schwer lösen.

Krystallwasserbestimmung:

0,193 gr. luftrockner Substanz verloren
bei 120° C.

0,0083 gr. H₂O =
4,3 % H₂O.

Der Formel:



entsprechen:

3,93 % H₂O.

Baryumbestimmung:

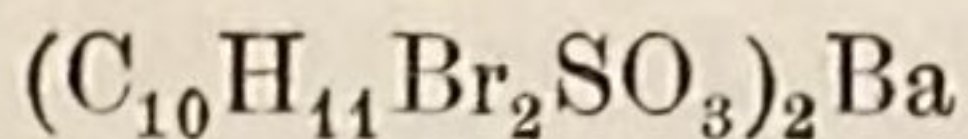
0,1847 gr. bei 120° C. getrocknet
ergaben nach dem Ab-
glühen mit Schwefelsäure:

0,0505 gr. BaSO₄ =

0,029694 gr. Ba =

16,07 %.

Der Formel:



entsprechen:

15,56 % Ba.

IV. Bromirung der p-Cymol(2)sulfonsäure in concentrirter Lösung.

20 gr. p-Cymol(2)sulfonsäure in einer Concentration, dass die Lösung 25 Ccm ausmachte, wurden bei 40—50° C. im Oelbade allmählig mit der, zur Einführung von zwei Atomen Brom nötigen, Menge Brom = 10 ccm versetzt.

Das letzte Brom verschwand nach 3 Tagen.

Gegen das Ende des Versuchs entwich aus dem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kühler Bromwasserstoff.

Im Kolben war die ganze Reaktionsmasse aus der gebildeten concentrirten Bromwasserstofflösung auskrystallisirt.

Um aus diesem Brei die in ihm enthaltene Säure zu erhalten, zeigte es sich als am vorteilhaftesten, den Brei, der sehr leicht Wasser anzieht, direct in ganz dünner Schicht auf Thonplatten zu streichen und in der Sonne den Bromwasserstoff abdunsten zu lassen.

Ich erhielt so ein aus schönen weissen Blättchen bestehendes Product, das bei verschiedenen, je für sich dargestellten, Portionen stets den constanten Schmelzpunkt $115-116^{\circ}$ C. zeigte.

An der Luft ist die Säure sehr zerfliesslich:
In Aether, Alkohol, Chloroform etc. ist sie löslich.

Die Säure zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100° C.

Wird bei der Reaction die Temperatur im Oelbade bis auf 120° C. gesteigert, so entsteht beim Zuträufeln von Brom eine heftige Reaction unter starker Entwicklung von Bromwasserstoff und es bildet sich ein Product, das teilweise bei 116° C., teilweise aber erst bedeutend höher, ohne dabei einen besonderen constanten Schmelzpunkt zu zeigen, schmilzt.

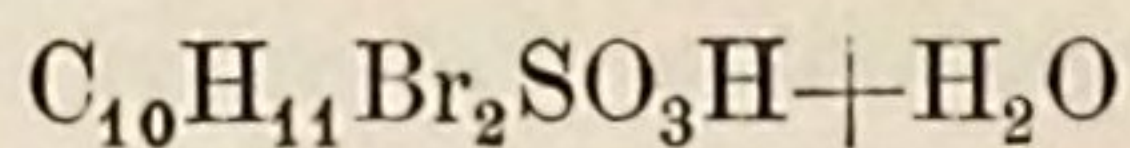
Elementaranalyse:

0,1623 gr. der unterm Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben mit chromsaurem Blei bei vorgelegter Silberspirale verbrannt:

0,178 gr. CO_2 =
29,91 % C

und 0,0508 gr. H_2O =
3,48 % H.

Der Formel:



entsprechen:

30,08 % C
und 3,59 % H.

Berechnet:

Gefunden:

C = 30,08 %

29,91 %

H = 3,59 %

3,48 %.

Brombestimmung:

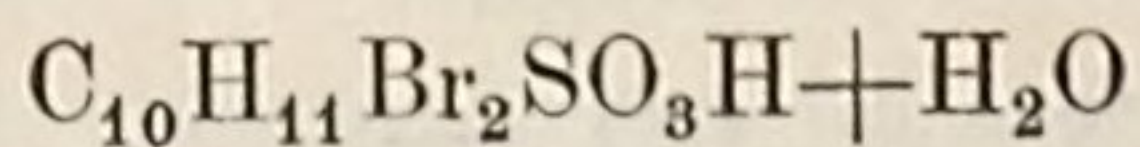
0,259 gr. unterm Exsiccator bis zum
constanten Gewicht getrock-
net ergaben nach der Ca-
rius'schen Methode nach
4tägigem Erhitzen im Rohr
mit Salpetersäure auf 250—
300 ° C.:

0,2758 gr. AgBr =

0,11767 gr. Br. =

41,59 % Br.

Der Formel:



entsprechen:

41,03 % Br.

Schwefelbestimmung:

Auch diese Säure setzt der Schwefelbestimmung nach der Methode von Carius, auch man Tage lang über 250° C. erhitzt, energischen Widerstand entgegen.

Ein besseres Resultat erzielte ich durch die Schmelze mit salpetrigsaurem Kalium und kohlensaurem Natrium.

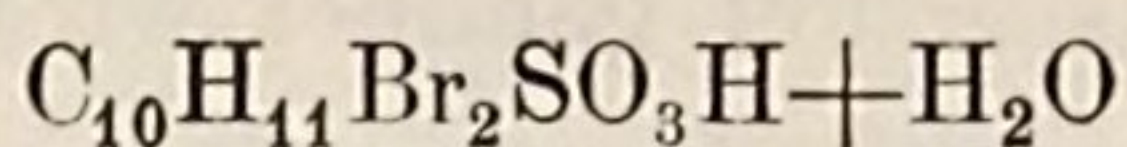
0,4292 gr. unterm Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet, gaben nach dem Schmelzen und nach dem Versetzen der Lösung der Schmelze mit überschüssiger reiner Salpetersäure auf Zusatz von Chlorbaryum:

0,2352 gr. $\text{BaSO}_4 =$

0,03216 gr. S =

7,50 % S.

Der Formel:



entsprechen:

8,20 % S.

Verhalten dieser Bibrom-p-cymol(2)sulfonsäure.

Die Säure lässt sich aus Wasser nicht umkrystallisiren, bleibt auch nach längerem Erwärmen über 100° C. bei späterem Abkühlen flüssig.

Aus wasserfreiem Schwefelkohlenstoff wurde sie bei ganz langsamen Abdunsten der Lösung unter dem Exsiccator wieder als krystallinischer Brei erhalten, indess nicht so schön auskrystallisirt, wie direct beim Bromiren.

An der Luft zerfließt die Säure, wie schon gesagt, sofort und zwar unter baldiger Zersetzung, indem Bromwasserstoff gebildet wird.

Löst man eine Portion Säure im Reagenzglaschen im kalten Wasser und fügt sodann einige Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silber hinzu, so bleibt die Lösung anfangs vollständig klar, nach 1—2 Minuten indess beginnt sie sich zu trüben und nach längerem Stehen hat sich ein bedeutender Niederschlag von Bromsilber gebildet.

Bedeutend beschleunigen kann man diese Zersetzung der Säure bei Gegenwart von Silbernitrat durch Erwärmen: Schon bei 60—70° C. tritt sofort eine starke Trübung ein und beim Kochen fällt das Bromsilber in dicken Flocken aus.

Kocht man die Säure für sich allein mit Wasser, so dauert die Bildung von Bromwasserstoff 3 bis 4 Wochen, während beim Kochen mit salpetersaurem Silber, mit Kalilauge oder auch mit Barytwasser die Zersetzung in einigen Stunden beendet ist.

Um zu untersuchen, ob **beide** Bromatome oder **nur das eine** so leicht beweglich sind, wurde eine bestimmte Gewichtsmenge der Säure mit salpetersaurem Silber sechs Stunden lang gekocht; es ergab sich folgendes Resultat:

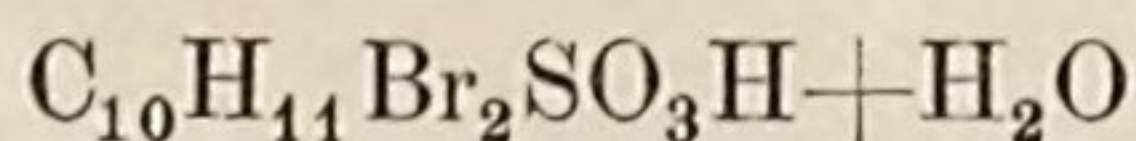
0,4005 gr. Säure, von der oben abgeleiteten Zusammensetzung, ergaben:

0,3682 gr. AgBr =

0,1571 gr. Br =

39,23 % Br.

Der Formel:



entsprechen:

41,03 % Br.

Dieses annähernde Ergebniss einer vollständigen Entbromung spricht dafür, dass **beide** Bromatome, beweglich sind: Ausserdem aber lassen folgende Thatsachen daran keinen Zweifel:

Eine Probe der Säure wurde etwa drei Tage lang mit Barytwasser gekocht, sodann das Baryum mit überschüssiger Schwefelsäure entfernt und darauf mittelst kohlsauren Silbers der Bromwasserstoff entfernt. Als nun nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen Bromsilbers die Lösung wieder einige Stunden gekocht wurde, gab sie keinen weiteren Niederschlag von Bromsilber. Das in Lösung befindliche Silber wurde nun mit Schwefelwasserstoff entfernt, der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt und die Lösung mit reinem kohlsauren Baryum neutralisirt.

Nach dem Reinigen mit Thierkohle und dem Einengen dieser Lösung auf dem Wasserbade krystallisirte in schönen kleinen Wäzchen ein Baryumsalz aus, welches **vollständig bromfrei** war. Dasselbe gab weder die Bromreaction auf glühenden Kupferstreifen, noch nach dem Schmelzen mit kohlsauren Natrium, oder Natronkalk.

Die folgenden Analysen stellen die diesem Salz zugrundeliegende Säure wohl unzweifelhaft als eine:

Dioxy-p-cymol(2)sulfonsäure

fest, welche ja auch bei der Ausscheidung von Brom,

an dessen Stelle die Hydroxylgruppe treten muss, zu erwarten ist.

Ein analoger Fall ist schon von Claus und Langguth¹ beobachtet worden, dass nämlich bei der weiteren Einwirkung von Brom auf die p-Bibromcymolsulfonsäure eine Bibromoxycymolsulfonsäure resultirt, deren Entstehung man sich eben auch dadurch erklären muss, dass zunächst ein Bromatom eingetreten ist, welches, wahrscheinlich in Folge der vielen negativen Elemente beweglich, sich mit Wasser umsetzt, so dass sich Bromwasserstoff bildet und die Hydroxylgruppe die Stellung des Bromatoms einnimmt.

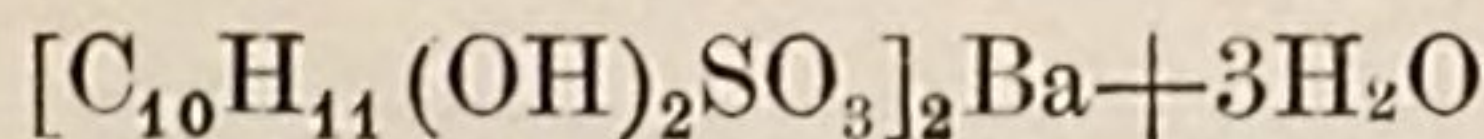
W a s s e r b e s t i m m u n g:

0,3299 gr. des lufttrockenen Baryum-
Salzes verloren bei 130° C.

0,026 gr. H₂O =

7,89 % H₂O.

Der Formel:



entsprechen:

8,3 % H₂O.

¹ Freiburger Dissert. 1886.

Baryumbestimmung:

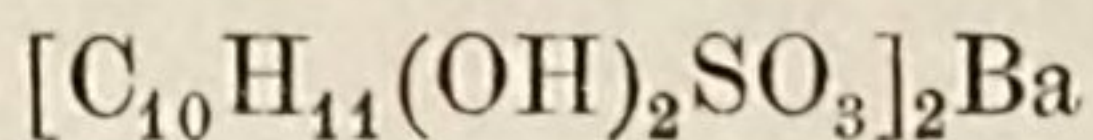
- 1) 0,3039 gr. bei 130° C. getrocknet gegeben nach dem Abglühen mit Schwefelsäure:

$$0,121 \text{ gr. BaSO}_4 =$$

$$0,07115 \text{ gr. Ba} =$$

$$23,08 \% \text{ Ba.}$$

Der Formel:



entsprechen:

$$23,03 \% \text{ Ba.}$$

- 2) 0,2147 gr. bei 130° C. getrocknet gegeben nach dem Abglühen mit Schwefelsäure:

$$0,0846 \text{ gr. BaSO}_4 =$$

$$0,04974 \text{ gr. Ba} =$$

$$23,16 \% \text{ Ba.}$$

Der Formel entsprechen wie angegeben:

$$23,03 \% \text{ Ba.}$$

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. AD. CLAUS ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. AD. CLAUS, sowie Herrn Prof. Dr. WILLGERODT und Herrn Prof. Dr. ELBS an dieser Stelle meinen innigsten Dank auszusprechen für das Wohlwollen, mit dem sie mich bei der Ausführung meiner Arbeiten stets in liebenswürdigster Weise unterstützt haben.

Freiburg i. B., im Juli 1888.

DER VERFASSER.

Weber, Georg

Ueber eine p-Cymoldisulfonsäure und die Einwirkung von Brom unter
verschiedenen Bedingungen auf die p-Cymol(2)Sulfonsäure

Freiburg i.B. 1888

Diss.chem. 8-1/5#Beibd.5

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11825487-7